

Wärmeflusskalorimetrie unter präparativen Bedingungen und ihre Anwendung zur Verfolgung der Isomerisierungskinetik von Trimethylphosphit

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Hans Martin

aus Reinach/BL

1973

**Wärmeflusskalorimetrie unter präparativen
Bedingungen und ihre Anwendung
zur Verfolgung der Isomerisierungskinetik
von Trimethylphosphit**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Hans Martin

aus Reinach/BL

Genehmigt von der Philosophisch-natur-
wissenschaftlichen Fakultät auf Antrag
von

Herrn Prof. Dr. M. Brenner, Basel und
Herrn Prof. Dr. E. Plattner, Institut
génie chimique, EPF Lausanne

Basel, den 26. Juni 1973

Prof. Dr. M. Eichler

Dekan

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Firma
Ciba-Geigy AG durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. M. Brenner

möchte ich für sein stetes Wohlwollen und
die Unterstützung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Ganz speziell danken möchte ich

Herrn Dr. W. Regenass,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführen durfte. Durch seine wertvollen Ratschläge und seine unermüdliche Hilfe, sowie durch sein grosses Verständnis und Interesse wurde mir diese Arbeit ermöglicht.

Besonderen Dank schulde ich auch

Herrn Dr. P. Bersier und
Herrn W. Gautschi

für die vielen Ratschläge und die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit.

Der Direktion der Ciba-Geigy AG möchte ich ebenfalls meinen aufrichtigen Dank aussprechen, dass sie mir die Durchführung der Versuche in den Laboratorien ihrer Firma ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Grundsätzliches über thermoanalytische Methoden
3. Präparative Wärmefluss-Kalorimetrie
 - 3.1 Funktionsprinzip
 - 3.11 Eichung
 - 3.12 Momentane Reaktionsleistung und Reaktionsenergie
 - 3.13 Spezifische Wärme
 - 3.2 Apparativer Aufbau
 - 3.21 Reaktor
 - 3.22 Wärmeaustauschsystem
 - 3.23 Temperaturmess- und Regelsystem
 - 3.3 Geräte-Konstanten
4. Theoretische Grundlagen der Kalorimetrie
 - 4.1 Wärmebilanz idealer kalorimetrischer Systeme
 - 4.2 Wärmebilanz realer kalorimetrischer Systeme
5. Uebersicht über gebräuchliche thermoanalytische Methoden
 - 5.1 Klassifizierung kalorimetrischer Methoden
 - 5.2 Adiabatische Kalorimetrie
 - 5.3 Wärmefluss-Kalorimetrie WFK
 - 5.31 Wärmeflusskalorimetrie mit passivem Wärmefluss
 - 5.311 WFK nach Tian Benzinger und Calvet
 - 5.312 DTA Differential-Thermoanalyse
 - 5.32 Wärmeflusskalorimetrie mit aktivem Wärmefluss
 - 5.321 WFK mit Peltier-Wärmepumpe
 - 5.322 DSC Differential Scanning Kalorimetrie
 - 5.4 Reaktionsinitialisierung
6. Auswertung von Wärmeflussmessungen
 - 6.1 Bestimmung thermischer Grössen
 - 6.2 Bestimmung kinetischer Grössen
 - 6.21 Qualitative Abschätzung von Reaktionsmodell und Reaktionsordnung aus der Wärmeflusskurve

- 6.22 Berechnung kinetischer Grössen
 - 6.221 Bestimmung kinetischer Grössen aus einzelnen Kurvenpunkten
 - 6.222 Bestimmung kinetischer Parameter unter Berücksichtigung des gesamten Kurvenverlaufs

7. Anwendungsbeispiele

- 7.1 Hydrolyse von Acet-Anhydrid Ac_2O
 - 7.11 Literaturangaben über die Reaktion
 - 7.12 Eigene Messungen
 - 7.121 Experimentelles
 - 7.122 Kinetik in 0,1N HCl (bei Anfangskonzentrationen von 0,308 Mol Ac_2O und 0,431 Mol AcOH pro Kg Reaktionsgemisch)
 - 7.123 Lösungsmiteleinfluss
 - 7.124 Temperaturprogrammierte Experimente
 - 7.125 Reaktionswärme
 - 7.13 Vergleich der Messergebnisse mit Literaturwerten
- 7.2 Umlagerung von Trimethylphosphit TMP
 - 7.21 Literaturangaben über diesen Reaktionstyp
 - 7.22 Experimentelles
 - 7.23 Katalyse und Inhibition
 - 7.24 Thermische Daten
 - 7.25 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der TMP-Konzentration und der Temperatur
 - 7.251 Formalkinetische Ansätze
 - 7.252 Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante DK und RG-Konstante im System TMP/DMMP
 - 7.253 TMP-Isomerisierung in Lösungsmitteln
 - 7.26 Simulation des adiabatischen Reaktionsverlaufs

8. Diskussion

9. Zusammenfassung

10. Anhang

11. Literatur

Bezeichnungen

In Gruppen alphabetisch geordnet

physikalische Bezeichnungen

C	Molare Konzentration	Mol/Kg
c_p	Spezifische Wärme	Kcal/Kg °C
DK	Dielektrizitätskonstante	-
E	Aktivierungsenergie	Kcal/Mol
F	Eichfaktor	Kcal/mm·h
F_A	Wirksame Wärmeaustauschfläche	m ²
FF	Flächenfaktor	Kcal/h cm ²
ΔH	Molare Reaktionsenthalpie	Kcal/Mol
I	Strom	Ampere
K_O	Frequenzfaktor (Arrhenius)	Mol ⁻⁽ⁿ⁻¹⁾ Kg ⁿ⁻¹ /s
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	Mol ⁻⁽ⁿ⁻¹⁾ Kg ⁿ⁻¹ /s
k_A	Wärmedurchgangskoeffizient	Kcal/h °C m ²
k_m, k_R	Regelparameter, Verstärkungsfaktor	-
m	Reaktionsmasse	Kg
n	Reaktions-Ordnung	-
N	Molzahl	Mol
P bzw. p	Gesamt-, resp. Partial-Druck	bar
Q_R	freigesetzte Reaktionsenergie	Kcal
Q_{R_∞}	gesamthaft freigesetzte Reaktionsenergie nach unendlich langer Zeit	Kcal
q	Wärmefluss, Wärmeleistung	Kcal/h
r	Reaktionsgeschwindigkeit	Mol/Kg s
R	Gaskonstante	Kcal/Mol °C
S	Wärmefluss-Signal	mm
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C
T_{Abs}	Absolute Temperatur	K
T^*	Temperaturgradient	°C/h

ΔT	Temperatur-Differenz	$^{\circ}\text{C}$
ΔT_{ad}	Temperaturanstieg bei adiäbati- scher Reaktionsführung	$^{\circ}\text{C}$
U	Spannung	Volt
WW	Wasserwert des Systems	Kcal/ $^{\circ}\text{C}$
W	Wärmekapazität	Kcal/ $^{\circ}\text{C}$
$\dot{W}^*$	Zufluss von Wärmekapazität	Kcal/h $^{\circ}\text{C}$
x	Umsatz	-
$\dot{x}$	Reaktionsgeschwindigkeit, zeit- liche Umsatzänderung	s ⁻¹
x_w	Regelabweichung	$^{\circ}\text{C}$
Y	Stellwert, Reglerausgang	-
η	Viskosität	
β	Wärmeverlust-Konstante	Kcal/h $^{\circ}\text{C}$
ε	Rel.Fehler (Standard-Abweichung)	%
κ	Abkühlungskonstante	s ⁻¹
λ	Wärmeleitfähigkeit	Kcal/h $^{\circ}\text{C}$
τ_K	Zeitkonstante des Messsystems	s ⁻¹
τ_R	Halbwertszeit der Reaktion	s ⁻¹
ω	Drehzahl; Umdrehungen/Min	Min ⁻¹

Chemische Symbole

Ac ₂ O	Acetanhydrid
AcOH	Eisessig
DMMP	Dimethylmethan-Phosphonat
DSC	Differential-Scanning-Kalorimetrie
DTA	Differential-Thermo-Analysis
Et	Aethyl-Rest
PWFK	Präparatives-Wärmefluss-Kalorimeter
Me, MeJ	Methyl, bzw. Methyljodid
RG	Reaktionsgeschwindigkeit
RM	Reaktionsmasse, Probenrauminhalt
TEA	Triäthylamin

TMP	Trimethyl-Phosphit
TG	Thermogravimetrie
β	Formfaktor

Indices

A, B, P	Edukte, Produkt
A	Akkumulation, Speicherung der Wärme
AR	Wärme-Akkumulation in der Reaktionsmasse
AS	Wärme-Akkumulation im System
a	Anfang
D	Dissipation, Rühr-Wärme
E	Eichung
e	Ende
F	Fluss vom Messsystem erfasst
G	
Kat	Katalysator
L	Latent, Schmelz-, Krist-, usw. -Vorgang
M	Mantel, Reaktormantel
o	Zeit Null
p	Physikalisch
R	Reaktor, Reaktion
S	Source, Quellenterm
S	Sollwert
U	Umgebung, Luftraum
V	Verlust
Z	Zirkulationssystem, Reaktormantel

1. Einleitung

In den Jahren 1967-69 hat in den Laboratorien der ehemaligen CIBA-AG W. Regenass eine thermoanalytische Methode entwickelt, die er "präparative Wärmefluss-Kalorimetrie" nennt. Diese Methode wird seither erfolgreich eingesetzt zur Bestimmung thermischer und kinetischer Daten technischer Reaktionen, insbesondere zur Festlegung von Kriterien für die sichere Durchführung stark exothermer Reaktionen. Bisher ist die neue Methode nur firmenintern bekannt gemacht worden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode theoretisch begründet und mit anderen thermoanalytischen Methoden verglichen. Die Genauigkeit der Messungen wird überprüft mit Hilfe der vielfach beschriebenen Hydrolysereaktion von Essigsäure-Anhydrid. Die Vorteile der Technik werden gezeigt an Hand einer Untersuchung der Isomerisierungs-Kinetik von Trimethylphosphit.

2. Grundsätzliches über thermoanalytische Methoden

Die Durchführung von chemischen Reaktionen im grosstechnischen Masstab erfordert die Kenntnis von thermodynamischen und reaktionskinetischen Daten, ferner Angaben über den Wärme- und Stoffaustausch, über die Strömungsverhältnisse und ausserdem über die Kosten der Apparaturen. Auf Grund all dieser Informationen wird eine optimale Auswahl, Dimensionierung und Betriebsweise technischer Reaktoren ermöglicht. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Beschaffung von chemischen und physikalischen Grundlagen. Sie beschreibt eine kalorimetrische Methode zur Ermittlung von thermischen und reaktionskinetischen Daten.

Bei der Ermittlung der Reaktionskinetik mit konventionellen Methoden werden die Konzentrationen eines oder mehrerer Reaktionspartner in Funktion der Zeit bestimmt. Zur Konzentrationsbestimmung der Reaktionsteilnehmer gelangen dabei chemische - vor allem titrimetrische - und physikalische Methoden zur Anwendung. Die Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit ist also im Wesentlichen ein analytisches Problem.

Mit dem Begriff Thermoanalytik werden physikalische Methoden zur Erfassung des zeitlichen Ablaufs chemischer Reaktionen bezeichnet, bei denen der Wärmeumsatz als Mass für den chemischen Umsatz benützt wird. Grundlage ist die Proportionalität zwischen

- der Reaktionsgeschwindigkeit und der thermischen Leistung, bzw. zwischen
- der Konzentration des gebildeten Reaktionsproduktes und der in der gleichen Zeit umgesetzten Reaktionswärme.

Vorteile der thermoanalytischen Methoden

- Da praktisch jede chemische Reaktion mit einem mehr oder weniger grossen Umsatz an Energie verbunden ist, sind thermische Methoden universell anwendbar.
- Man erhält rasch und mit geringem experimentellen Aufwand über den Reaktionsablauf eine Fülle wertvoller Informationen.
Bei der temperaturprogrammierten Messtechnik lassen sich bereits aus einem Experiment die thermischen und kinetischen Grössen bestimmen.

- Die Messwert-Erfassung ist einfach. Der Messvorgang und weitgehend auch die rechnerische Auswertung lassen sich automatisieren.

Nachteile der thermoanalytischen Methoden

- Da chemische Reaktionen in Lösung oder Suspensionen oft von mehreren physikalischen Prozessen begleitet sind, die teils parallel, teils nacheinander ablaufen, werden alle diese Enthalpien gemeinsam als Bruttowärme-Effekt registriert und bestimmt, so dass für die Auswertung der Messungen die geforderte Proportionalität zwischen Umsatz und Wärmeproduktion nicht mehr ohne weiteres vorausgesetzt werden darf.

Aufgabe der Versuchstechnik und der Auswertung ist es, die gemessene Gesamtleistung aufzutrennen und die verschiedenen Beiträge einzeln zu erfassen.

Die Thermokinetik ist zu gliedern in

- klassische adiabatische Kalorimetrie und
- Wärmeflusskalorimetrie

In der klassischen adiabatischen Kalorimetrie wird der Wärmefluss zwischen Reaktionsraum und Umgebung durch wirkungsvolle Wärmebarrieren verhindert und die Reaktionstemperatur als Mass für den Umsatz registriert. Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Bestimmung von Wärmeumsätzen chemischer Reaktionen und physikalischer Prozesse.

Aus Messungen in verdünnten Systemen können in beschränktem Masse auch kinetische Daten erhalten werden.

Im Gegensatz zur adiabatischen Kalorimetrie wird bei der Wärmeflusskalorimetrie die Reaktionstemperatur vorgeschrieben und der zeitliche Verlauf des zwischen Reaktionsraum und Umgebung stattfindenden Wärmeflusses von einem Messsystem aufgezeichnet. Aus der Integration der Wärmeflusskurve über die Reaktionszeit ergibt sich die gesamthaft umgesetzte Wärmemenge; durch Auftrennen dieser Gesamtwärme werden die Einzelbeiträge erhalten.

Der zeitliche Verlauf der Reaktionsleistung ermöglicht die Bestimmung der kinetischen Größen, d.h. der Reaktionsordnungen, der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergien.

Einige Messgeräte gestatten thermische und kinetische Untersuchungen auch in konzentrierten (auch heterogenen) Systemen,

3. Präparative Wärmeflusskalorimetrie

Das hier vorgestellte präparative Wärmeflusskalorimeter ist in den Jahren 1965 bis 1967 von W. Regenass (1, 2, 3) entwickelt worden. Die Apparatur ermöglicht die Durchführung von Reaktionen im präparativen Masstab unter technischen Bedingungen, d.h. alle zum Betrieb technischer Reaktionskessel erforderlichen Manipulationen und Operationen können auch beim präparativen Wärmeflusskalorimeter durchgeführt werden. Ein vielseitiges Messsystem verschafft dabei einen vertieften Einblick in den Reaktionsablauf und gibt die Möglichkeit zur Ermittlung thermischer und reaktionskinetischer Informationen.

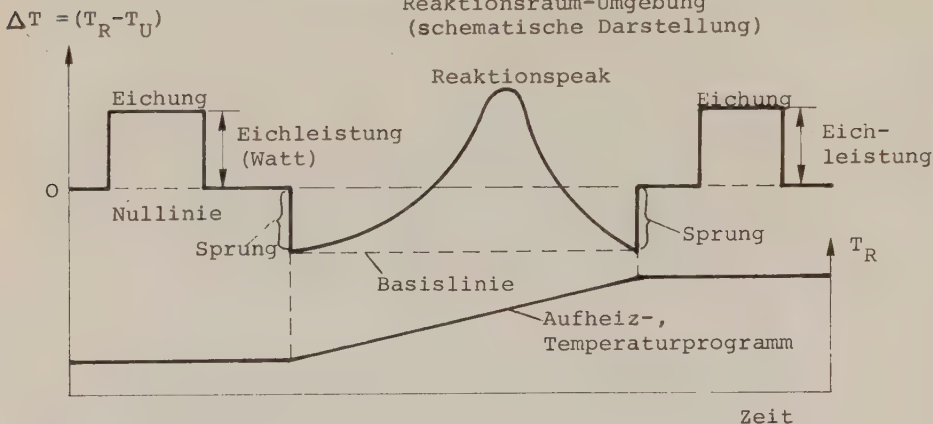
3.1 Funktionsprinzip

Das Kalorimeter besteht aus einem kleinen Doppelmantel-Rührkessel mit einem schnellen Wärmeaustauschsystem. Die Temperatur des Wärmeaustauschsystems wird in jedem Zeitpunkt so geregelt, dass die im Reaktionsgemisch entstehende bzw. aufgenommene Wärme mit geringstmöglicher Verzögerung ins Wärmeaustauschsystem ab- bzw. aus diesem zufließt. Nach Abzug der Nebenwärmeeffekte ist der momentane Wärmefluss also gleich der pro Zeiteinheit umgesetzten Reaktionsenthalpie, d.h. gleich der Reaktionsleistung. Der Wärmefluss ist also proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit.

Mass des Wärmeflusses ist die Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Zirkulationssystem, die kontinuierlich registriert wird. Die daraus resultierende Messkurve wird als Thermogramm bezeichnet.

Figur 3-1 zeigt das Thermogramm einer exothermen Reaktion bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit. Da zum Aufheizen dem Reaktionsgemisch Energie zugeführt werden muss, liegt die Basislinie unterhalb der Nulllinie. Der Basislinie ist der Reaktionspeak überlagert.

Figur 3-1 Thermogramm, zeitlicher Verlauf der Temperaturdifferenz Reaktionsraum-Umgebung (schematische Darstellung)



3.11 Eichung

Den Zusammenhang zwischen der eigentlich interessierenden momentanen Wärmeleistung q_F und dem registrierten Verlauf der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Reaktionsraum und Umgebung gibt die Wärmeübertragungsgleichung (3-1) wieder

$$q_F = (T_R - T_U) k_A F_A \quad [\text{Kcal/h}] \quad (3-1)$$

T_R	Temperatur im Reaktionsraum $[^{\circ}\text{C}]$
T_U	Temperatur der Messzellenumgebung
k_A	Wärmedurchgangszahl $[\text{Kcal}/^{\circ}\text{C h m}^2]$
F_A	benetzte Wärmeaustauschfläche $[\text{m}^2]$

Die Wärmedurchgangszahl k_A hängt von den physikalischen Eigenschaften der Reaktionsmasse und des Wärmeübertragungsmediums, vor allem von der Viskosität, andererseits vom Füllgrad des Reaktors und von der Rührintensität ab (59). Die beiden Größen k_A und F_A können also von Ansatz zu Ansatz verschieden sein. Meist ändern sie sich auch während einer Messung, insbesondere als Folgen von Temperaturänderungen, jedoch auch wegen Viskositäts- und Volumenänderungen, die durch die chemische Reaktion bedingt sind. Deshalb muss die Apparatur für jeden Versuch geeicht werden. Je nach Bedin-

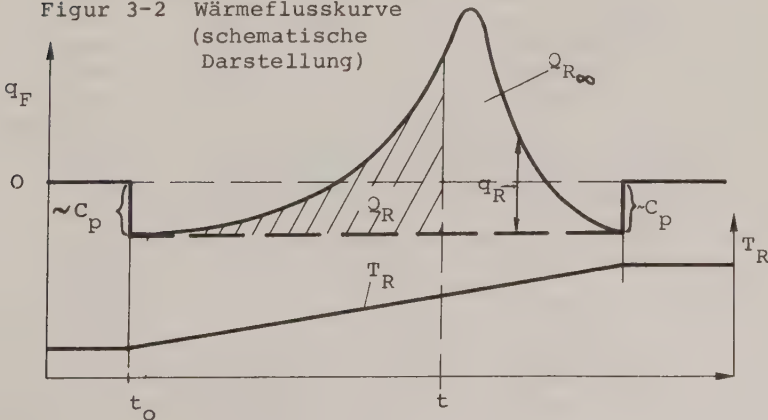
(Experimentelle Bestimmung und Reproduzierbarkeit des Eichfaktors siehe Anhang A 3.32).

3.12 Momentane Reaktionsleistung und Reaktionsenergie

Nach Abzug dieser getrennt bestimmbar-
nen Nebeneffekte vom Gesamtwärme-
fluss erhält man die momentane
Reaktionsleistung, die proportional zur Reaktions-
geschwindigkeit ist.

Edukte ergibt die freigesetzte Reaktionswärme Q_R . Das Verhältnis der Teilfläche Q_R zur Gesamtfläche $Q_{R\infty}$ (Figur 3-2) entspricht dem jeweiligen Umsatz zum Zeitpunkt t .

Figur 3-2 Wärmeflusskurve
(schematische
Darstellung)



3.13 Spezifische Wärme des Reaktionsgemisches

Beim Ein- und Ausschalten des Aufheizprogramms zeigt das Thermogramm eine sprunghafte Änderung (Fig. 3-1). Die Grösse dieses Sprunges ist proportional zur Aufheiz- resp. Abkühlungsgeschwindigkeit und zur Summe der Wärmekapazitäten von Reaktionsmasse und Reaktor. Aus diesen Thermogrammsprüngen lässt sich also die spezifische Wärme c_p des Reaktionsgemisches bestimmen.

3.2 Apparatur

Das präparative Wärmeflusskalorimeter (Figur 3-3 Prinzipschema, Figur 3-4 Gesamtansicht) besteht aus 3 Grundbauteilen

- einem 2-Liter-Rührgefäss (im Folgenden als Reaktor oder als Probenraum bezeichnet)
- einem Wärmeaustauschsystem und
- einem Temperaturregelsystem.

Die Apparatur ermöglicht die Durchführung chemischer Reaktionen sowohl unter isothermen und temperaturprogrammierten als auch unter adiabatischen Reaktionsbedingungen. Der nutzbare Temperaturbereich erstreckt sich von -20 bis 200 °C. Diese Grenzen sind durch die Leistungen der Heiz- und Kühlaggregate, sowie durch die Stabilität des Wärme-Kälte-Trägers gegeben. Der maximale Arbeitsdruck beträgt 8 bar abs. Als Werkstoffe für die Apparatur wurden hauptsächlich Glas, rostfreier Stahl und Teflon verwendet.

3.21 Reaktor (Figur 3-5)

Der aus Pyrexglas gefertigte Doppelmantelreaktor ist mit einer Rührvorrichtung, sowie mit Mess- und Regelfühlern und einer Eichheizung ausgerüstet. Das Arbeitsvolumen liegt im Bereich von 0,6 Liter minimal bis 2 Liter maximal.

Dosierautomaten ermöglichen die kontrollierte Zugabe von Flüssigkeiten, Gasen und Feststoffen bei Normaldruck und auch gegen Ueberdruck. Es besteht ferner die Möglichkeit zur Probenentnahme.

3.22 Wärmeaustauschsystem

Als Wärmeaustauschsystem wird ein sogenanntes Einstoffsystem verwendet. Darunter versteht man eine Reaktorheizung und -Kühlung, die mit nur einem Wärme-Kälte-Träger betrieben wird. Eine Zentrifugalpumpe mit grosser Förderleistung gewährleistet eine gute Temperaturhomogenität im Zirkulationssystem und einen ausreichenden Wärmeaustausch zwischen Zirkulations- und Reaktionssystem. Der Wärme-Kälte-Träger wird im Wärmereservoir mit elektrischer Energie aufgeheizt, bzw. im Kältereservoir mit Sole von -30°C abgekühlt. Die Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Energiereservoirs und dem Zirkulationssystem werden durch ein Hilfsregelsystem konstant gehalten. Diese Temperaturdifferenzen sind zwischen 10 bis 100°C wählbar und bleiben auch bei temperaturprogrammierter Reaktionsführung erhalten.

Als Wärme-Kälte-Träger wird niederviskoses Silikonöl verwendet.

3.23 Temperaturmess- und Regelsystem

Kernstück des präparativen Wärmeflusskalorimeters ist das Temperatur-Regelsystem, das die Manteltemperatur entsprechend der Wärmeleistung des Reaktionsgemisches anpasst. Verwendet wird eine Kaskadenregelung mit zwei Proportionalreglern, da diese Technik beim Auftreten von Störungen und Sollwertänderungen im Vergleich zu einer Einfachregelung nach der Aussen- oder nach der Innentemperatur weit bessere Regelverläufe ergibt. Zudem neigt der Regelverlauf weniger zu Schwingungen und ermöglicht dadurch die kinetische Interpretation der Wärmeflusskurve (60).

Zwei Platinwiderstandsthermometer sind als Regelfühler im Zirkulationssystem und im Reaktor eingebaut. Zur Registrierung der Temperaturdifferenzen werden Thermoelemente verwendet. Damit sind Temperaturdifferenzen einfacher und zuverlässiger erfassbar als mit Platinfühlern.

Die Regeleinrichtung steuert je nach Sollwertabweichung der Reaktortemperatur die entsprechenden Magnetventile am Wärme-, bzw. Kältereservoir an.

Die detaillierte Beschreibung des gesamten Regelsystems findet sich im Anhang A 3-2.

3.3 Gerätekonstanten

Die Bestimmung der Gerätekonstanten und die entsprechenden Tabellen sind im Einzelnen für verschiedene Reaktionsbedingungen im Anhang A 3 zusammengestellt. An dieser Stelle seien lediglich Durchschnittswerte, bzw. Bereich der einzelnen Kenngrößen aufgeführt.

Aus den Tabellen seien hier folgende Werte zusammengefasst

- Reproduzierbarkeit des Eichfaktors; die Standardabweichung beträgt ca. 1,5 % rel.
- Wärmedurchgangszahl; Reaktionsmasse/Reaktorwand/Wärmeaustauschmedium

$$k_A \approx 100 \text{ bis } 150 \text{ [Kcal/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C h]}$$

- Wasserwert, d.h. wirksame Wärmekapazität des leeren Kalorimeters

$$WW \approx 0,14 \text{ [Kcal/}^\circ\text{C]}$$

- Zeitkonstante, Anpassung der Manteltemperatur an eine sprunghafte Leistungsänderung

$$\tau_k \approx 1,3 \text{ [Min]}$$

Fig. 3-3 WÄRMEFLUSS - KALORIMETER PRINZIP - SCHEMA

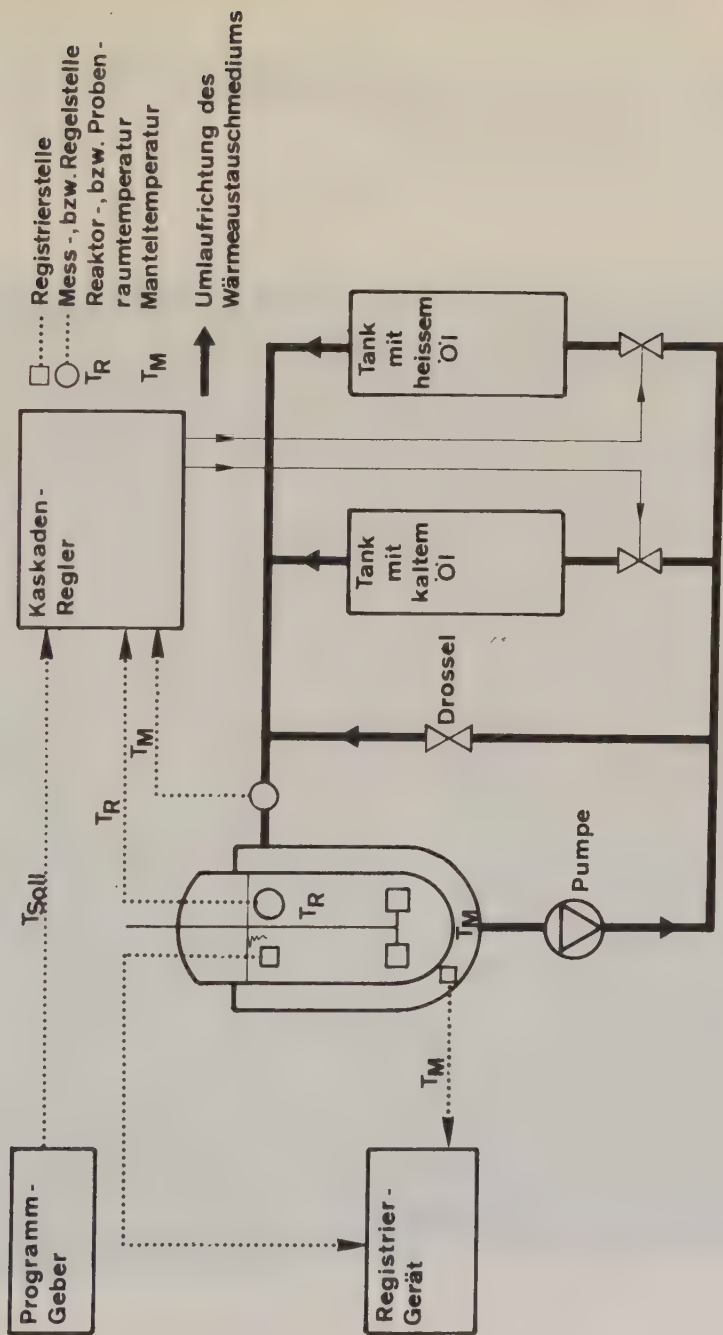


Fig. 3-3

Fig. 3-4 WÄRMEFLUSSKALORIMETER PWFK
Gesamtansicht

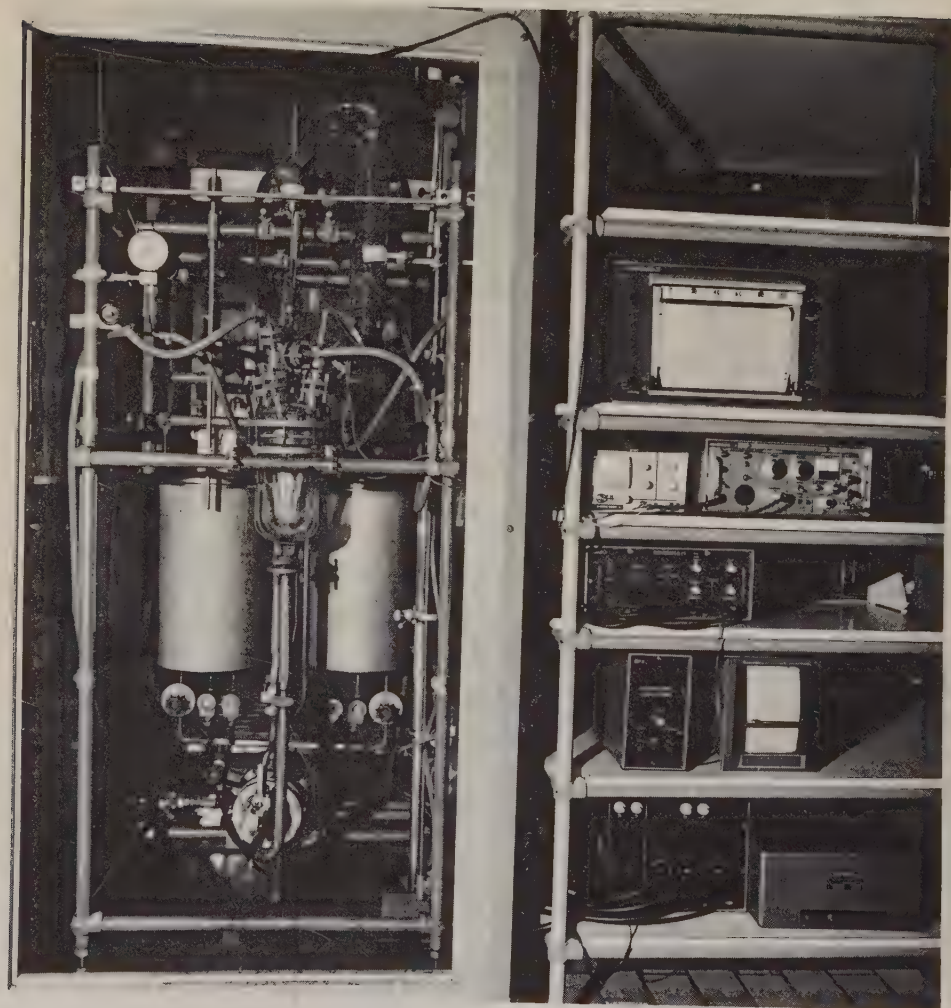
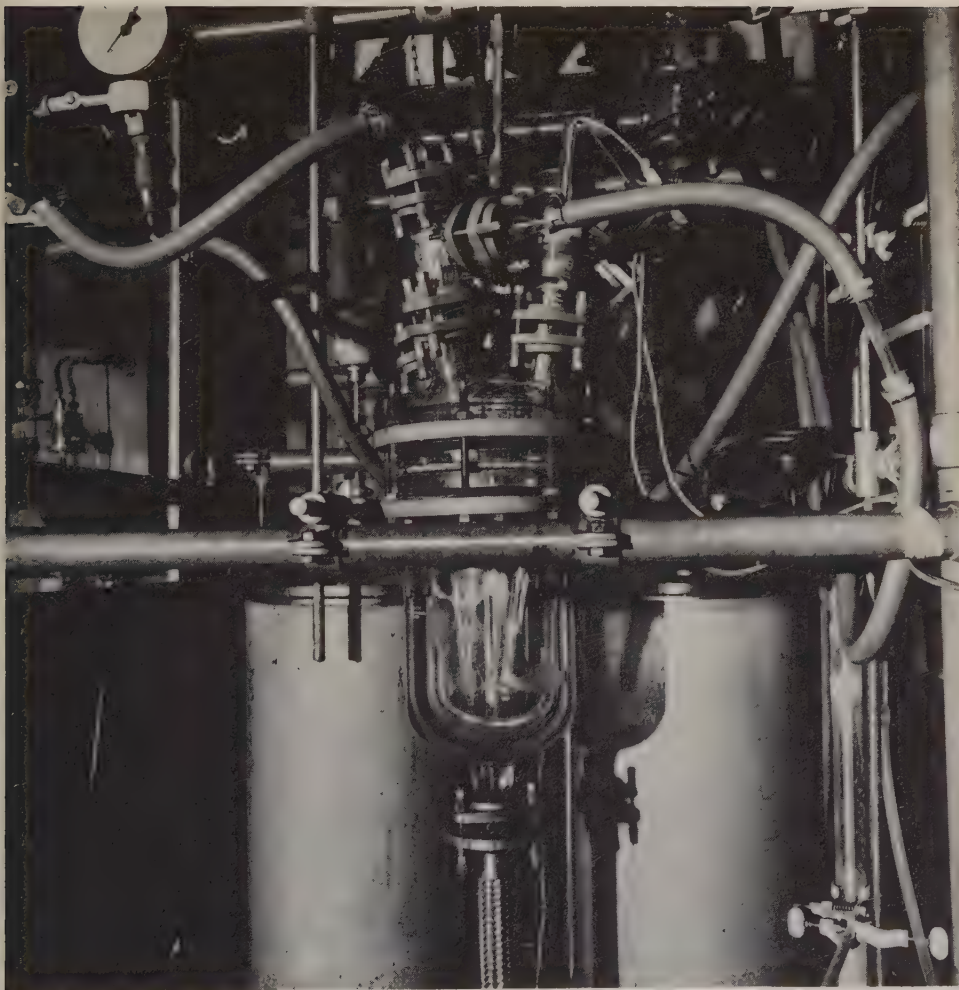


Fig. 3-5 REAKTIONSGEFÄSS

Ansicht



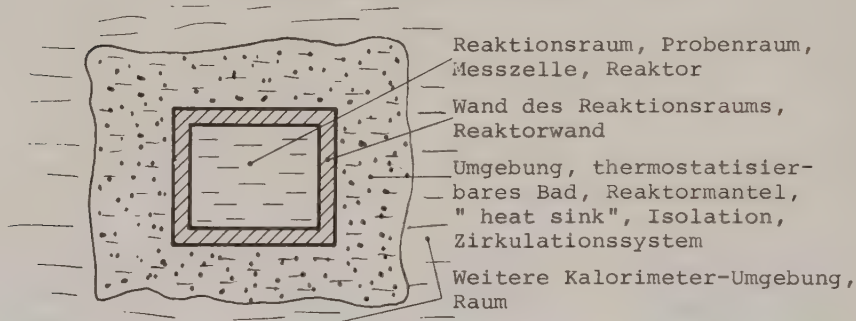
4. Theoretische Grundlagen der Kalorimetrie

Zur Auswertung kalorimetrischer Messungen wird die Wärmebilanz über den Reaktionsraum benötigt. Diese erfasst sämtliche Wärmequellen im Reaktionsraum sowie den Wärmeaustausch mit der Umgebung. In diesem Kapitel wird die allgemeine Wärmebilanz für kalorimetrische Systeme hergeleitet. Im Kapitel 6 dagegen kommen die einzelnen Auswerteverfahren, speziell solche zur Auswertung von Messdaten des präparativen Wärmefluss-Kalorimeters zur Sprache.

Figur 4-1 zeigt den Aufbau eines allgemeinen kalorimetrischen Systems. Es besteht aus:

- Reaktionsraum
- Wand des Reaktionsraumes und
- Umgebung

Figur 4-1 allgemeines kalorimetrisches System



Wird als Folge von physikalischen oder chemischen Vorgängen im Reaktionsraum Wärme erzeugt oder verbraucht, so ändert sich die Temperatur des Reaktionsraumes und es findet ein Wärmeaustausch zwischen Reaktionsraum und Umgebung statt.

Bei der adiabatischen Kalorimetrie wird der Wärmeaustausch zwischen Probenraum und Umgebung möglichst klein gehalten. Die Temperaturänderung im Probenraum ist ein Mass der thermischen Umsetzung.

Bei den Wärmeflussmethoden wird die im Reaktionsraum erzeugte oder verbrauchte Wärme über ein Messsystem an die Umgebung übertragen.

4.1 Wärmebilanz idealer kalorimetrischer Systeme

Die allgemeine Wärmebilanzgleichung für den Reaktionsraum kalorimetrischer Systeme lautet:

$$\begin{array}{lcl} q_{\text{Quelle}} & - & q_{\text{Fluss}} = q_{\text{Akkumulation}} \quad (4-1) \\ \dot{q}_S & - & q_F = q_A = \frac{d(W_R \cdot T_R)}{dt} \end{array}$$

Wärmelei- stung der Energie- quellen im Reaktions- raum	-	Wärmefluss vom Reak- tionsraum an die Um- gebung	=	Wärmeakkumula- tion im Reak- tionsraum
--	---	--	---	--

W_R Wärmekapazität des Reaktions-
gemisches [kcal/°C]
 T_R Temperatur im Reaktionsraum [°C]

Bei konstanter Wärmekapazität des Reaktionsgemisches (keine Zudosierung) vereinfacht sich Gleichung (4-1) zu

$$q_S - q_F = W_R \frac{dT_R}{dt} \quad (4-2)$$

Bei der idealen adiabatischen Kalorimetrie verschwindet der Wärmefluss-Term q_F

$$q_S = W_R \frac{dT_R}{dt} \quad (4-3)$$

bzw. in integrierter Form

$$Q_S = \int_0^{\infty} q_S dt = \int_0^{\infty} W_R dT_R = \bar{W}_R (T_{R_{\infty}} - T_{R_0}) \quad (4-4)$$

mit

$$\bar{W}_R = m \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT / (T_2 - T_1)$$

Bei der idealen isothermen Wärmeflusskalorimetrie verschwindet der Akkumulationsterm.

$$q_S = q_F \quad (4-5)$$

d.h. der gemessene Wärmefluss q_F entspricht der Quellen-Leistung q_S

Bei der idealen temperaturprogrammierten Wärmeflusskalorimetrie, bei welcher die Temperatur des Reaktionsgemisches einem vorgegebenen Temperaturgradienten $^{\circ}\text{C}/\text{Zeiteinheit}$ folgt, verbleibt ein nahezu konstanter Akkumulationsterm,

$$q_S - q_F = W_R \frac{dT_R}{dt} = q_A \quad (4-6)$$

Der "Akkumulationsfluss" q_A ist kein Wärmefluss, sondern eine abstrakte Korrekturgrösse, die sich bei der quantitativen Behandlung der temperaturprogrammierten Wärmefluss-Kalorimetrie als praktisch erweist. Der Akkumulations-Term q_A gibt an, um welchen Betrag der gemessene Wärmefluss q_F zu korrigieren ist, damit die Quellen-Leistung q_S erhalten wird.

4.2 Wärmebilanz realer kalorimetrischer Systeme

Reale Kalorimeter unterscheiden sich in den folgenden Punkten von den eben beschriebenen idealisierten Systemen.

- Es ist nicht möglich, den Wärmeaustausch zwischen Reaktionsraum und Umgebung vollständig zu unterdrücken, bzw. den Wärmefluss nur über das Messsystem stattfinden zu lassen.

Gleichung 4-3 ist also durch einen Wärmeverlust-Term q_V zu ergänzen. Für das reale adiabatische Kalorimeter gilt somit

$$q_S - q_V = W_R \frac{dT_R}{dt} \quad (4-7)$$

Beim realen Wärmefluss-Kalorimeter teilt sich der Gesamtwärmefluss auf in den über das Messsystem fliessenden Anteil q_F und den Wärmeverlust-Term q_V .

$$q_F + q_V = q_S \quad (4-8)$$

Dieser Verlust-Term hängt in komplizierter Weise von der Beziehung des Reaktionsraums zur weiteren Umgebung des Kalorimeters und von den Bedingungen im Reaktionsraum selbst (Verdampfung, Konvektion, Leitung) ab. Er ist beim präparativen-Wärmefluss-Kalorimeter in erster Näherung proportional der Temperaturdifferenz zwischen dem untersuchten Gemisch und der Raumtemperatur

$$q_V = \beta (T_R - T_{\text{Raum}}) \quad (4-9)$$

β Wärmeverlustfaktor [Kcal/°C h]

Der Wärmefluss q_F wird am häufigsten durch eine kontinuierliche Temperatur-Differenz-Messung zwischen Reaktionsraum und Umgebung ermittelt. Es gilt die bereits in Kapitel 3 im Detail beschriebene Wärmeübertragungsgleichung (3-1).

- Abweichungen der Probenraumtemperatur T_R vom Sollwert T_{Soll} als Folge von Wärmeumsätzen im Reaktionsraum, lassen sich bei realen Kalorimetern nicht vollständig vermeiden. Bei einigen Wärmeflusskalorimetern (Benzinger, Calvet, siehe Kapitel 5-3) sind diese Abweichungen sogar beträchtlich. Für isotherme Messungen in realen Kalorimetern gilt also anstelle von Gleichung (4-5)

$$q_S - q_{F+V} = W_R \frac{d(T_R - T_{\text{Soll}})}{dt} \quad (4-11)$$

- Speziell beim präparativen Wärmefluss-Kalorimeter ist der Reaktionsraum nicht abgeschlossen, sondern es werden während der Messung aus reaktionstechnischen Gründen Komponenten dazugegeben. Ist die Temperatur der dosierten Komponente nicht identisch mit der Temperatur des Reaktionsgemisches, so erzeugt diese Dosierung einen Wärmestrom q_Z von der Grösse

$$q_Z = \dot{W}_Z^* (T_Z - T_R) \quad (4-12)$$

$\dot{W}_Z^*$ Zufluss von Wärmekapazität
[Kcal/h °C]
 T_Z Temperatur der zufließenden Komponente [°C]

Für den isothermen Fall lautet also die Bilanzgleichung

$$q_S - q_{F+V} + q_Z = W_R \frac{dT_R}{dt} \quad (4-13)$$

Der Quellenterm q_S setzt sich im allgemeinen zusammen aus den Wärmeleistungen q_R , q_L und q_M , die von chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen (latente Wärme und Mischungsenthalpie) herrühren. Zudem tritt gegebenenfalls auch eine vom Rührer verursachte Dissipationsleistung q_D auf.

$$q_S = q_R + q_L + q_M + q_D \quad (4-14)$$

Für die Reaktionsleistung q_R gilt

$$q_R = q_{R,i} = -m_R r_i (-\Delta H)_i \quad (4-15)$$

Dabei sind

m_R	die Reaktionsmasse [Kg]
r_i	die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten [Mol/Kg s] und
ΔH_i	die Reaktionsenthalpie der Einzelreaktion [Kcal/Mol].

Im Abschnitt 3.11 wurde die Notwendigkeit der Eichung des Mess-Systems sowie der Eichvorgang diskutiert. Bei Berücksichtigung der Eichleistung q_E lässt sich somit abschliessend folgende allgemeine Bilanzgleichung formulieren

$$q_R + q_L + q_M + q_D + q_E - q_F - q_V + q_Z = W_R \frac{dT_R}{dt} \quad (4-17)$$

5. Übersicht über gebräuchliche thermoanalytische Methoden

5.1 Klassifizierung kalorimetrischer Methoden

Im Kapitel 2 ist bereits eine erste Aufteilung der thermoanalytischen Methoden in die

- klassische adiabatische Kalorimetrie und in die
- Wärmeflusskalorimetrie

vorgenommen worden. Die Wärmequellen werden im ersten Fall durch Messung der Reaktionstemperatur, im zweiten Fall durch Wärmeflussmessung erfasst. In diesem Kapitel werden diese Methoden weiter klassifiziert und die gebräuchlichsten Messgeräte detailliert beschrieben.

Die klassische adiabatische Kalorimetrie teilt sich auf in die adiabatische Kalorimetrie und in die quasi adiabatische Kalorimetrie (vergl. Fig. 5-1).

Bei der adiabatischen Kalorimetrie wird die Badtemperatur mit Hilfe eines Regelsystems der Temperatur des Reaktionsraumes nachgeführt. Dadurch wird eine Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsraum und Umgebung vermieden und der unkontrollierbare Wärmefluss so gut wie möglich unterdrückt.

Bei der quasi adiabatischen Kalorimetrie wird darauf verzichtet, die Badtemperatur der Reaktionsraumtemperatur nachzuführen. Die während der Reaktion entstehende Temperaturdifferenz zwischen Probenraum und Umgebung verursacht einen nicht direkt messbaren Wärmeverlust. Bei der Auswertung ist daher der experimentelle Verlauf der Temperatur-Kurve mit Hilfe der sogenannten Abkühlungsfunktion zu korrigieren (vergl. Abschnitt 5.2).

Die Wärmeflusskalorimetrie ihrerseits kann nach W. Regenass (1) in die Wärmeflusskalorimetrie mit passivem und mit aktivem Wärmefluss eingeteilt werden. (Vergl. Fig. 5-2).

Beim passiven Wärmeflusskalorimeter erzeugt die Reaktion eine Temperaturänderung im Probenraum. Ein Wärmefluss resultiert aus der Temperatur-

differenz zwischen dem Probenraum und der auf konstanter Temperatur gehaltenen, bzw. einem aufgeprägtem Aufheiz- oder Abkühlprogramm folgenden Umgebung. (Vergl. Fig. 5-2a).

Bei der Wärmeflusskalorimetrie mit aktivem Wärmefluss erzwingt ein empfindliches Regelsystem, das auf die kleinsten Abweichungen der Proben-temperatur vom Sollwert reagiert, einen Wärmefluss q_F zwischen Probenraum und Umgebung (Vergl. Fig. 5-2b).

- Bei der isothermen Versuchsweise ist der Wärmefluss q_F in jedem Augenblick gleich der Wärmeleistung q_R im Reaktionsraum (Gleichung 4-5).
- Bei der temperaturprogrammierten Versuchsweise ist der Wärmefluss q_F gleich der Differenz zwischen der Wärmeleistung q_R im Probenraum und dem Akkumulationsterm q_A (Gleichung 4-6).

5.2 Adiabatische Kalorimetrie

Die adiabatische Kalorimetrie ist für kinetische Untersuchungen nur begrenzt anwendbar. Bei grossen spezifischen Wärmeumsätzen, wie sie bei technischen Reaktionen häufig sind (adiabatischer Temperaturanstieg $\gg 50^\circ\text{C}$), verläuft die adiabatische Reaktion anders als die interessierende quasi isotherme. Selbst bei kleinem Temperaturanstieg (einige $^\circ\text{C}$) wird die kinetische Auswertung aufwendiger, weil die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht nur vom Umsatz, sondern auch von der variierenden Temperatur beeinflusst sind.

Der adiabatischen Arbeitsweise liegt der Gedanke zu Grunde, den Wärmeaustausch q_F zwischen Probenraum und Umgebung durch geeignete Wärmebarrieren zu unterbinden. Grundsätzlich bieten sich zwei Möglichkeiten zur technischen Lösung dieses Problems an.

Figur 5-1 zeigt schematisch die Situation der adiabatischen Kalorimetrie.

Bei der adiabatischen Kalorimetrie wird mit einem Regelsystem die Temperatur eines den Probenraum allseitig umgebenden Bades der Probenraumtemperatur

momentan nachgeführt (Fig. 5-1a). Dabei sind Badtemperatur und Probenraumtemperatur jederzeit gleich gross, d.h. zwischen Probenraum und Bad fliesst keine Wärme.

Im idealen Fall entspricht der experimentell aufgezeichnete Temperaturverlauf des Reaktionsgemisches dem nach Gleichung 4-4 berechneten theoretischen Verlauf.

Bei langsam ablaufenden und mit geringem Wärmeumsatz verbundenen Prozessen ist die Nachführung der Thermostaten- resp. der Badtemperatur technisch leicht realisierbar. Dieses Angleichen der Badtemperatur an die Probenraumtemperatur ist umso aufwendiger, je rascher eine Reaktion abläuft, oder je schneller die Probenraumtemperatur sich ändert. Wegen der thermischen Trägheit des Bades ist es nahezu unmöglich, ihm eine rasche Temperaturänderung aufzuprägen.

Bei der quasi adiabatischen Kalorimetrie wird dagegen der Reaktionsraum durch wirkungsvolles Isolationsmaterial, oder durch ein thermostatisierbares Bad allseitig von der Umgebung abgeschlossen. Bei schnelleren Reaktionen (Grössenordnung: Minuten, Stunden) ist es vorteilhaft, die Badtemperatur bzw. die Temperatur der Isolation konstant zu halten und den Wärmeverlust durch eine Abkühlungsfunktion zu berechnen. Für den Wärmeverlust q_V zwischen dem Reaktionsraum/Umgebung gilt gemäss der bekannten Beziehung

$$q_V = \beta \Delta T \quad (4-9)$$

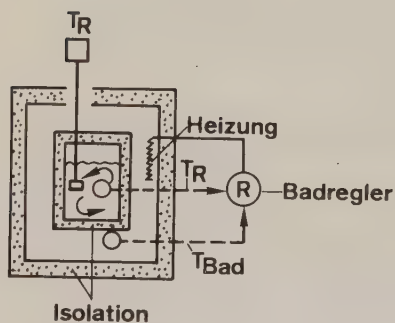
Der Wärmeverlustfaktor kann nach der Methode von Guggenheim (4) durch Auswertung der Abkühlungskurve des mit Reaktionsgut gefüllten Kalorimeters bestimmt werden. Damit der Wärmefluss mit einer einzigen Abkühlungskonstanten beschrieben werden kann, muss die Messzelle allseitig von Thermostatflüssigkeit umgeben sein.

Fig. 5-1 ADIABATISCHE KALORIMETER
(schematisch)

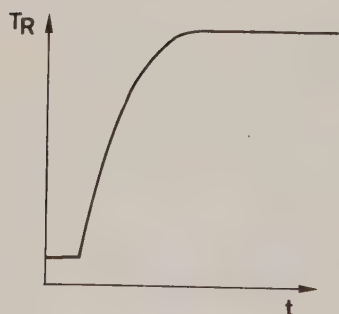
a) wirklich adiabatisch

(Badtemperatur nachgeführt)

Messanordnung



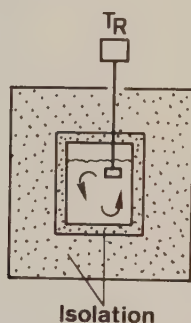
Thermogramm



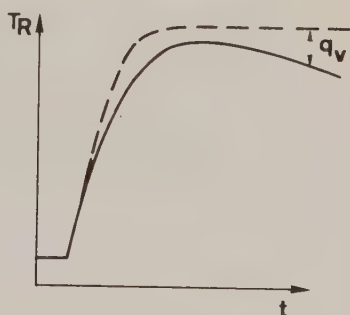
b) quasi adiabatisch

(Badtemperatur konstant)

Messanordnung



Thermogramm



q_v Wärmeverlust-Term

T_R Temperatur im Reaktionsraum $[^{\circ}\text{C}]$

□ — Messfühler mit Messtelle

○ --- Regelfühler mit Messtelle

Aus der reichen Literatur über quasi adiabatische Kalorimetrie seien hier folgende Beispiele erwähnt:

- Lazniewski und Jakuzewski (5, 6) beschrieben 1959 thermokinetische Messungen mit einem "quasi adiabatischen" Kalorimeter unter Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung. Sie untersuchten die säurekatalysierte Rohrzuckerinversion, Enolisierung von β -Diketonen (es handelt sich um Reaktionen 1. Ordnung) und bestimmten dabei die Geschwindigkeitskonstante k . Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) betrug rund 48 bis 51 sec. Die Temperaturanstiege der Reaktionslösungen lagen bei 0,1 bis 0,3 °C, so dass die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k vernachlässigt werden konnte.
- Ein "quasi adiabatisches" Kalorimeter mit kurzer Ansprechzeit wurde 1960 von Becker und Spalink (7) gebaut. Nebst Reaktionswärmen wurden auch Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen 1. und 2. Ordnung mit Halbwertszeiten im Bereich von 15 bis 300 sec bestimmt. Zur Ueberprüfung der Leistungsfähigkeit des Kalorimeters und der Anwendbarkeit der Auswerteverfahren wurde die bimolekulare alkalische Verseifung von Essigsäuremethylester und-Aethylester nachgemessen.
- Spalink (8) seinerseits untersuchte den zeitlichen Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung aromatischer Oxime durch Phosphorpentachlorid. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse führten zur teilweisen Abklärung des besonderen Verhaltens des PCl_5 .
- Für ähnliche thermokinetische Messungen bauten Lueck, Beste und Hall (9) ein adiabatisches Differential-Kalorimeter. Der maximal zulässige Temperaturanstieg wurde auf 0,1 °C festgelegt.
- Cohen und Spencer (10) arbeiten ebenfalls nach der "quasi adiabatischen" Messtechnik.

In den oben erwähnten Arbeiten werden die Messwerte bezüglich Wärmeverluste korrigiert. Beschränkt man sich jedoch auf kurze Reaktionszeiten (bis 10 Min.), so kann bei sehr guter Isolierung und rasch ablaufenden Reaktionen der Wärmeaustausch vernachlässigt werden. Auch aus solchen unkorrigierten Temperaturkurven, die mit einer schnell ansprechenden Temperaturregistrierung aufgenommen werden, können thermokinetische Grössen berechnet werden.

- Nach diesem quasi adiabatischen Messprinzip arbeitet das von Wyatt (11) für Reaktionszeiten von 2 bis 10 Min. entwickelte Kalorimeter. Wyatt untersuchte damit die durch konzentrierte Jodlösung katalysierte Zersetzung von Wasserstoffperoxid, die nach 1. Ordnung verläuft. Die gemessene Geschwindigkeitskonstanten (k) von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$ decken sich mit Literaturwerten und waren auf $\pm 3 \%$ reproduzierbar.

Zusammenfassend lässt sich Folgendes festhalten

- Die adiabatische und die quasi adiabatische Kalorimetrie sind auf Systeme anwendbar, die bei adiabatischer Reaktionsführung wenig Energie freisetzen. Es dürfen hierbei keine Temperaturen erreicht werden, die die Produktselektivität zu sehr beeinflussen, oder bei denen unkontrollierbare, energiereiche Zersetzungen als Folgereaktionen anlaufen können. Viele technische, vor allem aber Reaktionen in konzentriertem Zustand entziehen sich daher der Untersuchung mit adiabatischen Methoden.
- Beide Messtechniken sind zeitaufwendig. Experimentelle Vorarbeiten wie z.B. die Einstellung der Temperaturkonstanz des Systems, der Temperaturausgleich der Reagenzien, usw. sind aufwendig.
- Bei der quasi adiabatischen Kalorimetrie ist der apparative Aufwand gering, die Auswertung jedoch arbeitsintensiv. Bei der adiabatischen Arbeitsweise hingegen sind hoher Aufwand mit zeitraubender Versuchsführung gepaart.

5.3 Wärmeflusskalorimetrie

In der Wärmeflusskalorimetrie wird die im Reaktionsraum umgesetzte Wärme mit geringstmöglicher Verzögerung über ein Messsystem abgeführt. Dies gilt streng genommen nur für die isotherme Reaktionsführung, denn bei der temperaturprogrammierten Messtechnik muss die Energie zur Aufheizung der Reaktionsmasse und des Reaktors mitberücksichtigt werden. Im Gegensatz zur adiabatischen Kalorimetrie, bei der der Wärmeaustausch weitgehend verhindert wird, und der Verlauf der Reaktionstemperatur als Messgrösse dient, werden in der Wärmeflusskalorimetrie zum Bau der Messzelle bevorzugt Materialien mit guten Wärmeleitfähigkeits-Eigenschaften verwendet, da der Wärmefluss als Messgrösse dient.

In der Wärmeflusskalorimetrie wird oft von der Differential-Messmethode Gebrauch gemacht. Mit diesem Messprinzip lässt sich der zur Hauptsache von der Umgebung geprägte Wärmeverlust-Term q_v eliminieren. Praktisch geht man so vor, dass die Temperaturdifferenz zwischen der Probenzelle und der physikalisch und geometrisch gleich geschaffenen Referenzzelle gemessen wird und nicht die Temperaturdifferenz zwischen Probenraum und Umgebung.

In Figur 5-2 sind die Wärmeflusskalorimeter für passive und aktive Wärmeflussmessung schematisch dargestellt.

Ein Kalorimeter für passive Wärmeflussmessung besteht im Wesentlichen aus einer Messzelle und einer thermostatisierbaren Umgebung, deren Temperatur konstant gehalten werden kann, oder einem vorgegebenen Aufheizprogramm folgt. Wird nun im Probenraum Wärme freigesetzt oder verbraucht, so weicht die Temperatur des Reaktionsgemisches von der Umgebungstemperatur ab. Die dabei entstehende Temperaturdifferenz wird als Mass für den Wärmefluss registriert. Dieser wird in der passiven Wärmeflusskalorimetrie fast ausschliesslich mit Hilfe der Temperaturdifferenzmessung bestimmt.

In den meisten beschriebenen passiven Wärmeflusskalorimetern treten im Probenraum merkliche Abweichungen von der Sollwerttemperatur auf, so dass bei der kinetischen Auswertung von quasi isothermen Messungen der Temperatureinfluss mitberücksichtigt werden muss.

Bei grösseren Probenmengen stellen sich zusätzliche lange Ansprechzeiten (T_k von einigen Minuten) ein. Bei raschen Reaktionen ($T_R < 5 T_k$) treten dadurch beträchtliche zeitliche Verschiebungen zwischen Reaktionsleistung und dem gemessenen Wärmefluss auf, was die kinetische Auswertung solcher Messungen erschwert bis verunmöglicht.

Im Gegensatz zur passiven Wärmeflusskalorimetrie sorgt in der aktiven Wärmeflusskalorimetrie ein Regelsystem dafür, dass die Temperatur im Reaktionsmilieu einem vorgegebenen Sollwert folgt. Gemessen wird entweder direkt der Wärmefluss, oder die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsraum und Umgebung. Der Wärmefluss wird erzwungen.

Zur Steuerung des Wärmeflusses sind folgende Methoden im Schrifttum beschrieben worden:

- Peltierzelle (Figur 5-3a) (12)
- gesteuerte Kompensationsheizung bei konstantem Gesamtwärmefluss, d.h. bei konstanter Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung (Figur 5-3b) (13)
- trägheitslose Steuerung der Umgebungstemperatur (diese Arbeit, Figur 5-3c)

5.31 Wärmeflusskalorimeter mit passivem Wärmefluss

Wir beschränken uns auf die Beschreibung einiger Wärmefluss-Kalorimetertypen, die für thermokinetische Messungen grosse praktische Bedeutung erlangt haben. Dazu gehören u.a.:

- das Kalorimeter nach Calvet (14)
- das Kalorimeter nach Benzinger und Kitzinger (15)

Beide werden meistens für isotherme Messungen eingesetzt.

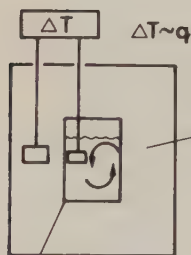
- die Differential-Thermo-Analysen-Geräte (DTA) (16)

Es sind heute sehr viele thermoanalytische Messgeräte erhältlich, mit welchen vorwiegend temperaturprogrammiert gearbeitet wird.

Fig. 5-2 WÄRMEFLUSSKALORIMETER (schematisch)

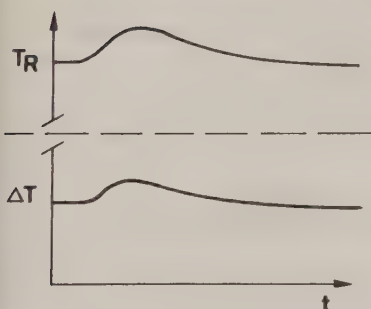
a) passiver Wärmefluss

Messanordnung



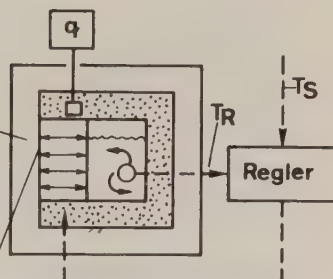
Reaktorwand
(guter Wärmeleiter)

Thermogramm



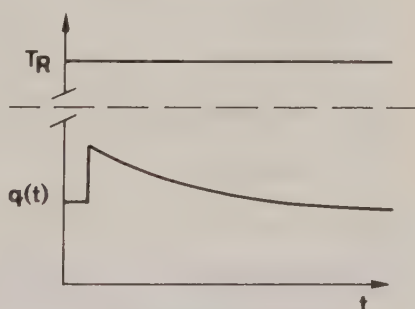
b) aktiver Wärmefluss

Messanordnung



Wärmepumpe

Thermogramm



T_R Temperatur des Reaktionsgemisches

T_S Solltemperatur

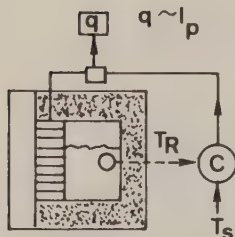
q_t Wärmefluss durch das Messsystem

○ — Regelfühler

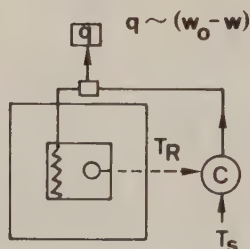
□ — Messfühler

Fig.5-3 MÖGLICHKEITEN DER WÄRMEFLUSS- REGELUNG (schematisch)

a) Peltier-Batterie
(nach F.Becker)



b) Kompensations-Heizung
(Differential-Scanning-
Kalorimetrie DSC)



T_R Reaktortemperatur

T_S Sollwert

T_U Temperatur der Umgebung
(Bad, Mantel, Zirkulation)

C Regler

q Wärmefluss

□ — Messfühler

○ - - - Regelfühler

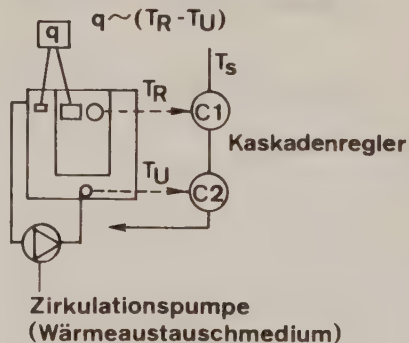
⚡ Heizung

I_p Peltier-Strom

w aktuelle Heizleistung

w_o Heizleistung wenn keine
Reaktion

c) Temperaturdifferenz
(Reaktionsraum-Umgebung PWFK)



5.311 Wärmeflusskalorimeter nach Tian, Calvet, Benzinger et al.

Hochempfindliche Mikro-Wärmeflusskalorimeter für Leistungen von 0,1 bis 10 cal/h wurden von Tian (17, 18) und Calvet (14, 19) für Temperaturen von -185 bis 800 °C konstruiert. Das zylindrische Reaktionsgefäß befindet sich in einer dichtsitzenden Metallhülse, über deren Oberfläche die Lötstellen mehrerer hundert Einzelelemente einer Thermosäule gleichmässig verteilt sind. Der Wärmefluss zu dem umgebenden thermostatisierten Metallblock vollzieht sich fast ausschliesslich über diese Thermosäule. Die gemessene Thermospannung ist dem Wärmefluss proportional. Zur Unterdrückung der Einflüsse der Aussentemperatur wird eine differentielle Anordnung von zwei gleichartigen Zellen benutzt. Zusätzlich können in einer Mikrobombe von ca. 50 ml Inhalt Untersuchungen bei hohem Druck durchgeführt werden. Im allgemeinen wird mit extrem kleinen Temperaturdifferenzen gearbeitet. Ferner können grössere Wärmeeffekte, beispielsweise Energiestösse nach dem Prinzip der Peltier-Kühlung über eine zweite Thermosäule teilweise kompensiert werden.

Solche Messanordnungen arbeiten jedoch mit erheblicher Trägheit. Die Trägheit des Systems (Zeit-Konstante $\tau_k = 1/k$ ca. 400 bis 600 Sek) spielt bei Reaktionszeiten von Stunden und Tagen keine Rolle. Zur Hauptsache dient das Calvet-Kalorimeter zum Studium der Kinetik von biologischen Systemen.

Ein ähnliches System wurde von Benzinger und Kitzinger (15) entwickelt. Der Wärmefluss vollzieht sich auch hier über eine Thermosäule. Zur Kompensation von äusseren Temperatureinflüssen wurde ebenfalls eine differentielle Messanordnung gewählt. Die Trägheit $\tau_k = \text{ca. } 100 \text{ Sek}$ des Systems ist wesentlich geringer als bei den Messanordnungen von Calvet und von Tian.

5.312 Differential-Thermoanalyse (DTA):

In der Differential-Thermoanalyse (DTA) werden gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen die zu untersuchende Probensubstanz und eine Inertsubstanz, die keine thermische Umwandlungen erleidet, in einem "Ofen" erhitzt. Der Temperaturanstieg erfolgt möglichst linear. Im Probe- und Referenzraum befindet sich je ein Thermoelement. Diese sind so gegeneinander geschaltet, dass die Temperaturdifferenz ΔT von Probe und Inertsubstanz analog aufgezeichnet wird. Nachgewiesen werden sowohl endo- als auch exotherme Reaktionen.

Die DTA-Methode wird seit einiger Zeit auch zur Bearbeitung von Problemen der Reaktionskinetik in flüssiger (20) und fester (21) Phase eingesetzt.

Im Vergleich zu konventionellen Methoden hat sie den Vorzug, in einem einzigen Versuch die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für beliebige Temperaturen im Untersuchungsbereich (damit ist auch die Aktivierungsenergie E nach Arrhenius bestimmt), neben der gleichzeitigen Bestimmung der Reaktionsenthalpie ΔH im untersuchten Temperaturintervall zu ermöglichen. Bei komplizierten Reaktionsfolgen können verschiedene Reaktionsstufen in einem Arbeitsgang getrennt untersucht werden, wenn diese bei unterschiedlichen Temperaturen ablaufen. Theoretische Ansätze zur Berechnung kinetischer Größen aus Ergebnissen der DTA haben als erste Borchard und Daniels (20), dann Kissinger (22) ausgearbeitet. Diese Ansätze wurden später von zahlreichen anderen Autoren weiterentwickelt.

Bei der Du Pont Messzelle (23) arbeitet eine in einem Silberblock eingebettete Konstantan-Platte als thermoelektrische Scheibe genau definierter Form und Grösse.

Diese Platte übernimmt den Wärmetransport zur Mess- und Referenzzelle. Das Temperaturdifferenzsignal zwischen beiden Zellen ist direkt proportional zu dem Wärmefluss. Die Messwerte werden als Temperaturdifferenz (ΔT) oder als Wärmeleistung (mcal/sec) in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Zeit mit einem X-Y-Schreiber registriert. Die maximale Empfindlichkeit liegt bei 2 mcals/sec bei Proben zwischen 0,1 und 100 mg und im Temperaturbereich von -190 bis 600 °C.

Der Aufbau des Mettler 2000 DTA (24) ist sehr ähnlich. Die Messzelle ist hier eine aufgedampfte Gold-Nickel-Thermosäule. Die maximale Empfindlichkeit liegt bei 0,3 mcals/sec Schreiber-Vollausschlag im Temperaturbereich von -20 bis 500 °C. Die Probenmenge beträgt 0,5 bis 50 mg.

Von ihrem Bauprinzip her sind der Thermoanalyzer 900 und 990 von Du Pont und das neue DTA-2000 Gerät von Mettler passive Wärmeflusskalorimeter.

Baumgartner und Duhaut (25) haben ebenfalls ein Kalorimeter entwickelt, den Thermokinegraph. Das aus Glas gefertigte Reaktorgefäß von 250 ccm Inhalt ist allseitig von einem Thermostaten umgeben. Bei relativ gutem Wärmeumtausch (quasi isotherm $\Delta T_R \leq 1^\circ \text{C}$) wurde mit trägheitsarmen Thermoelementen als Messfühler im Reaktor und im Thermostatenmantel eine kurze Ansprechzeit τ_k erzielt ($\tau_k \sim 1 \text{ Min.}$). Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde trotz Temperaturanstiegen von 1°C vernachlässigt. Als Beispiel wurde die Verseifung von Aethylacetat durch Natronlauge im Aethanol-Wasser-Gemisch zwischen 12 und 44°C bei gleichen Ausgangskonzentrationen untersucht.

Da einerseits die Deutung der thermischen Effekte als chemische Reaktionen, Phasenumwandlungen, Zersetzungen, usw. mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie allein nicht immer möglich ist, andererseits die quantitative Auswertung, insbesondere zur analytischen Bestimmung einzelner Komponenten, oft nur näherungsweise möglich ist, wurden von mehreren Autoren Kombinationen von Wärmeflusskalorimetern mit verschiedenen anderen analytischen Methoden geplant und verwirklicht.

Von besonderem Wert sind solche zusätzliche Informationen, wenn sie unter den gleichen Bedingungen wie die Thermogramme und möglichst gleichzeitig an der gleichen Probe erhalten werden. Solche Geräte gestatten, zusätzlich zur Wärmefluss-Kurve einen oder mehrere der folgenden Parameter der untersuchten Probe zu erfassen.

- Gewichtsänderung, resp. } Thermogravimetric (26,16)
 Geschwindigkeit der Gewichtsänderung
- entweichende Gase, Gasprofile (GC) (27,28)
- elektrische Leitfähigkeit (29, 30)
- thermische Ausdehnung (TMA) (31)
- Massenspektroskopie (32, 33, 52)
- Röntgen-Beugungs-Diagramme (33)

Derartige Kombinationen sind vor allem beim Differential-Thermo-Analyzer der Firma Mettler verwirklicht. Eine Uebersicht ist bei Schultze (16) zu finden.

5.32 Wärmeflusskalorimeter mit aktivem Wärmefluss

Ein käufliches aktives Wärmeflusskalorimeter, das grosse Verbreitung erlangt hat, ist das Differential-Scanning-Kalorimeter der Firma Perkin-Elmer. Mit diesem Gerät sind, wie mit dem in dieser Arbeit beschriebenen präparativen Wärmeflusskalorimeter, wahlweise isotherme oder temperaturprogrammierte Messungen möglich. Becker und Mitarbeiter haben ein aktives Wärmeflusskalorimeter mit Peltier gesteuertem Wärmeaustausch beschrieben, das isotherm arbeitet.

5.321 Kalorimeter mit Peltier Wärmepumpe (16, 35, 36, 37, Figur 5-3a)

Wallisch und Becker haben ein isothermes Wärme-flusskalorimeter mit Peltier-Kühlelementen gebaut. Die momentane Quellenleistung q_s wird in jedem Augenblick durch eine Peltierleistung von gleichem Betrag kompensiert, so dass die Temperatur im Probenraum ihren Sollwert unverändert beibehält. Die metallische Kalorimeterzelle (Probenraum) weist ein Fassungsvermögen von 100 ml auf.

5.322 Differential Scanning Kalorimetrie (DSC) (Figur 5-36)

Bei der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) wird die Temperaturdifferenz ΔT zwischen zwei gleichen Probehalterungen dadurch eliminiert, dass der Quellenterm q_s durch eine entsprechende Heizleistung q_E kompensiert wird.

Bei der differentiellen Arbeitsweise heben sich Temperatureinflüsse beider Zellen zur Umgebung auf. Die Kompensationsheizung wird durch einen automatischen Regler entsprechend dem "Temperaturfehler" d.h. gemäss der Abweichung der Probenraumtemperatur vom vorgegebenen Sollwert gesteuert.

Ein solches "automatisch" geregeltes Differential Scanning Kalorimeter haben Buzzel und Sturtevant (13) beschrieben.

Von Perkin Elmer sind hochempfindliche Micro-Differential Scanning-Kalorimeter (Type DSC 1, DSC 1B und DSC 2) für Einwaagen von 0,5 bis 25 mg konstruiert worden. Der experimentell zugängliche Temperaturbereich liegt zwischen -100 und 700 °C.

Die Untersuchungen fester und flüssiger Proben sind bei entsprechender Messanordnung sowohl unter isothermen Versuchsbedingungen als auch mit aufgeprägtem linearem Temperaturprogramm durchführbar. Gemessen wird die Energie, die notwendig ist, um die Probe und die Referenz (leere Aluminium-, Gold- oder Stahlkapseln), die in zwei voneinander unabhängigen gleichen Heizplatten untergebracht sind, immer auf gleicher Temperatur zu halten. Die Kompensation des Energieflusses erfolgt über einen schnell ansprechenden elektrischen Regelkreis. Ein Wärmefluss bis herab zu 0,1 mcal ist mit dem Typ DSC-2 bei Vollausschlag des Schreibers messbar.

Prinzip und Messanordnung sind von Watson (38), O'Neill (39), Gray (40, 41) eingehend beschrieben und diskutiert worden.

Die DSC findet heute sowohl in der organischen, als auch in der anorganischen Chemie ein breites Anwendungsfeld, vorwiegend zur Untersuchung von Phasenumwandlungen und zur Bestimmung der thermischen Stabilität chemischer Komponenten und Gemische.

Da bei dem DSC von Perkin-Elmer das Mess-Signal direkt als Wärmefluss, d.h. in Kalorien/Zeiteinheit ausgegeben wird, ist die Bestimmung kinetischer Daten aus der DSC-Kurve wesentlich vereinfacht. Die ersten Ansätze zur Bestimmung von kinetischen Daten aus der DSC-Kurve gehen auf Rogers und Morris (42) zurück. In der Zwischenzeit sind im Schrifttum verschiedene Auswertungsmethoden vorgeschlagen worden (43 - 48). Der Ansatz von Rogers und Smith (49) gestattet auch eine Bestimmung der Reaktionsordnung aus der Kurve selbst, im Gegensatz zu allen anderen Methoden, die nur für Reaktionen nullter oder 1. Ordnung gültig sind, oder bei deren Auswertung die Reaktionsordnung postuliert werden muss. Bei der Berechnung kinetischer Daten ist jedoch, wie Thomas (50) und Clark (51) sehr deutlich hervorgehoben haben, Vorsicht geboten. Werden verallgemeinerte Gleichungen eingesetzt, die nicht unbedingt dem im speziellen Fall zu Grund liegenden Modell der Reaktion entsprechen müssen, so können daraus sehr grobe Fehler resultieren. In gewissen Fällen, insbesondere bei Folgereaktionen muss zuerst der Reaktionsablauf mit Hilfe analytischer Methoden abgeklärt werden. Je nach dem Mechanismus sind entsprechende Gleichungen einzusetzen. Ein direktes Verfahren zur Berechnung kinetischer Konstanten aus DSC-Kurven bietet die iterative Regressionsanalyse der Messkurve mit Hilfe von elektronischen Rechnern (53).

5.4 Reaktionsinitialisierung

Die definierte Auslösung von Reaktionen ist eines der Grundprobleme bei kinetischen Untersuchungen: Hierzu kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Die thermische Auslösung: Die Reagenzien werden kalt, also bei einer Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch null ist, gemischt. Durch Aufheizen des Systems wird die Reaktion ausgelöst.
2. Die Dosierung oder spontane Zugabe einer reaktiven Komponente oder eines Katalysators zum Reaktionsgemisch. Die zugesetzte Komponente befindet sich bereits auf der Reaktionstemperatur.
3. Die Initialisierung durch Strahlung (UV).

Bei den konventionellen thermoanalytischen Methoden wie DTA, DSC und DTG ist nur die thermische Initialisierung möglich. Dosierung, wie auch Probenentnahme, ist bei diesen Mikromethoden nicht oder nur begrenzt realisierbar.

Bei der adiabatischen Kalorimetrie und bei den isotherm arbeitenden Wärmeflussmethoden ist thermische Initialisierung ausgeschlossen; ferner ist eine UV-Initialisierung kaum möglich.

Bei der präparativen Wärmeflusskalorimetrie sind dagegen die 3 Initialisierungsmöglichkeiten gegeben.

6. Auswertung von Wärmeflussmessungen

Die in diesem Kapitel vorgeführten Auswertungsmethoden zur Bestimmung der thermischen Daten (Reaktionswärmen, latente Wärmen und spezifische Wärmen und kinetische Grössen (Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie und Stossfaktor) aus wärmeflusskalorimetrischen Messungen, stützen sich auf die allgemeine Wärmebilanz (Gleichung 4-17), die den Ablauf aller chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse im Reaktionsraum erfasst.

Im Abschnitt 6.1 wird vorerst gezeigt, wie durch geeignetes Experimentieren und Auswerten die sich überlagernden Wärmeeffekte einzeln erfasst werden können. Im Abschnitt 6.2 wird die kinetische Auswertung der Wärmeflussmessungen diskutiert. Man geht dabei von der Annahme aus, dass die Wärmeflusskurve nur noch die Wärmeleistung der Reaktion q_R beinhaltet, d.h., dass alle Nebenwärmeeffekte vorgängig eliminiert worden sind.

6.1 Bestimmung thermischer Grössen

Grundlage zur Auswertung von Experimenten mit dem präparativen Wärmefluss-Kalorimeter ist das von der Registriereinheit aufgezeichnete Thermogramm, das zu jedem Zeitpunkt die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionssystem und Zirkulationssystem wiedergibt.

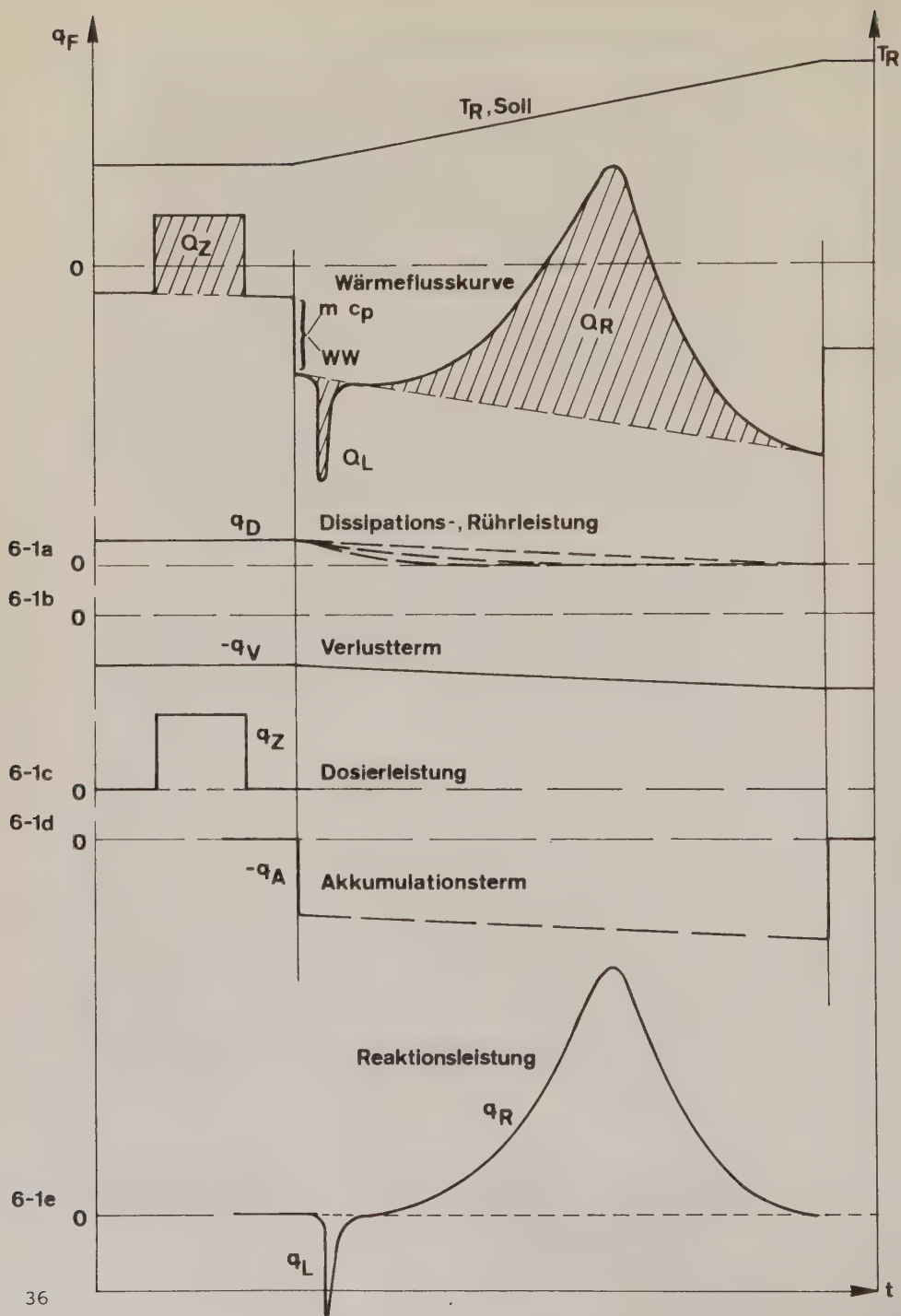
Bereits im Kapitel 3 wurde gezeigt, dass sich mit Hilfe von Eichungen und Eichfaktoren Thermogramme in die interessierenden Wärmeflusskurven umrechnen lassen.

Eine Wärmeflusskurve bei linear temperaturprogrammierter Reaktionsführung ist in der Figur 6-1 schematisch dargestellt. Wie noch in den folgenden Abschnitten gezeigt werden soll, ist die Auswertung bei linearem Aufheizprogramm recht einfach. Experimente können aber auch mit nicht-linearem Temperaturprogramm gefahren werden. In diesem Fall kann jedoch die Auswertung mit einem recht erheblichen Aufwand verbunden sein und unzuverlässige Resultate liefern. Die Gesamtwärmeflusskurve setzt sich, wie aus der Wärmebilanz

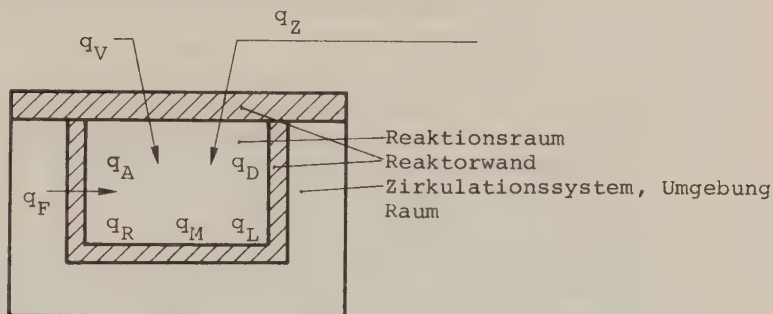
$$q_F = q_R - q_V - q_A + q_D + q_L + q_M + q_Z \quad (4-17)$$

unmittelbar abzuleiten ist, aus den Einzelkurven der verschiedenen Energiebeiträge zusammen. Die Zerlegung der Wärmeflusskurve wird also an Hand dieser Einzelbeiträge vorzunehmen sein.

Fig. 6-1 GESAMTWÄRMEFLUSSKURVE



Figur 6-2 zeigt schematisch den Reaktor des präparativen Wärmeflusskalorimeters

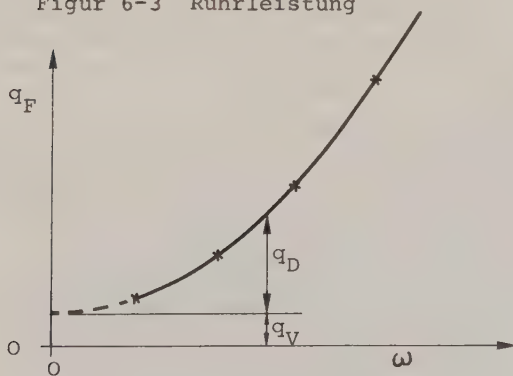


Die Dissipationsleistung q_D wird von der Form des Rührers, von dessen Drehzahl ω , sowie von den Stoffwerten (vor allem von der Viskosität η) der Reaktionsmasse bestimmt. Zur Beschreibung der recht komplexen Zusammenhänge bedient man sich oft der Beziehung (85)

$$q_D = \text{Konst.} \cdot \omega^a \eta^b \quad (6-1)$$

Die Exponenten a und b sind abhängig von den Strömungsverhältnissen.

Figur 6-3 Rührleistung



Der Punkt in dem der Beitrag der Rührleistung Null ist, wird durch Extrapolation bestimmt (Fig. 6-3). Da ungerührte Systeme thermisch träge sind, wäre eine experimentelle Bestimmung von q_D für $\omega = 0$ allzu zeitaufwendig.

In Figur 6-1a sind mögliche Verläufe der Rührwärme aufgezeichnet. Zwischen den gemessenen Werten am Anfang und am Ende eines Experimentes wird q_D linear interpoliert. Die Änderung der Rheologie des Probenrauminhalts während der Umsetzung ist im allgemeinen nicht bekannt, so dass die Interpolation recht unsicher ist.

Ergibt die Auswertung eine im Vergleich zur umgesetzten Reaktionswärme kleine Rührenergie, so kann q_D vernachlässigt werden. Sind beide Terme hingegen von vergleichbarer Grösse, so muss die Bestimmung der Rührleistung während der Reaktion mehrmals wiederholt werden.

Da sich der Gesamtwärmefluss am Anfang und Ende einer Reaktion lediglich aus der Rührwärme q_D und dem Verlustterm q_V zusammengesetzt, liefert die Kenntnis der Rührleistung gleichzeitig den Verlust-Term q_V . Aus der Gleichung (4-9)

$$q_V = \beta (T_R - T_{\text{Raum}}) \quad (4-9)$$

ist ersichtlich, dass bei linearem Aufheiz-, resp. Abkühlprogramm der Verlust-Term q_V demzufolge ebenfalls linear ändert (Fig. 6-1b). Die unsichere Interpolation der Rührleistung hat keinen Einfluss auf den Verlauf des Verlustterms. Dieser ist annähernd eine apparative Grösse, weil meist mit gleichem Füllgrad der Messzelle arbeitet und der Verdampfungseffekt durch Gegendruck verhindert wird.

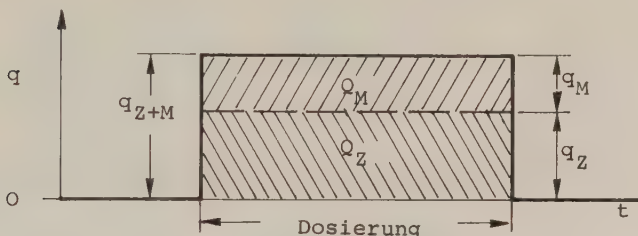
Der Wärmeverlustfaktor β ist unter diesen Arbeitsbedingungen im Temperaturbereich von 0 bis 200 °C und bei einem Füllgrad von 1,5 Liter eine Konstante mit einem Wert von 1 Watt pro 10 °C Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsraum und Umgebung.

Beitrag der Dosier- und Mischungsleistung q_Z und q_M .
In der Figur 6-1 ist zur besseren Uebersicht die Dosierphase vor die Reaktion gelegt worden.

$$q_{Z+M} = \overset{*}{W}_Z (T_Z - T_R) + q_M \quad (6-2)$$

Für ideale Lösungen ist $q_M=0$. Bei nicht idealem Verhalten kann gemäss Figur 6-4 die Mischungswärme q_M aus der Wärmeleistungskurve während der Dosierphase ermittelt werden.

Figur 6-4 Dosierleistung q_Z , schematisch



Bei nicht isothermer Reaktionsführung muss zur Aufheizung bzw. Abkühlung der Reaktionsmasse m_R , sowie der Reaktorwand und den Reaktoreinbauten (Rührer, Fühler, Eichheizung) Wärme zu-, bzw. abgeführt werden (Figur 6-1d). Als Erweiterung von Gleichung 4.3 gilt

$$q_A = (m_R C_{p,R} + WW) \frac{dT_R}{dt} \quad (6-3)$$

WW Wasserwert, bzw. Wärmekapazität
von Reaktorwand und Einbauten
[Kcal/°C]

Am Ein- und Ausschaltpunkt des linearen Temperaturprogramms (Figur 6-1d) gilt

$$q_A = (m_R C_{p,R} + WW) \dot{T}_R \quad (6-4)$$

$\dot{T}_R$ Temperaturgradient im Reaktor,
°C/Zeiteinheit

Damit lassen sich also bei bekanntem Wasserwert die spezifischen Wärmen des Reaktionsgemisches aus den q_A -Sprüngen (Figur 6-1d) bestimmen. Der Wasserwert würde mit konzentrierter Schwefelsäure bestimmt. Das Vorgehen ist im Anhang A 3-34 beschrieben.

Aehnlich wie bei der Rührleistung q_D ist der Verlauf des Akkumulations-Terms der Reaktion unsicher. Zur Vereinfachung wird q_A zwischen den Sprüngen linear interpoliert; es wird also angenommen, dass sich die spezifische Wärme linear mit der Reaktionstemperatur ändert.

Phasenumwandlungen erscheinen als separate exotherme oder endotherme Wärmepeaks, bzw. als Ueberlagerung des Reaktionspeaks. Lassen sich Phasenumwandlungen von den übrigen Effekten nicht genügend auftrennen, so sind sie in Referenzexperimenten separat zu bestimmen.

Nach Abzug der eben beschriebenen Nebeneffekte bleibt der interessierende Verlauf der Reaktionsleistung q_R (vergleiche Figur 6-1e) übrig. Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, ergibt die Integration der Reaktionsleistung q_R über die Reaktionszeit t_∞ die insgesamt freigesetzte Reaktionsenergie Q_{R_∞} . Bei vollständigem Umsatz, d.h. beim Verschwinden der Edukte gilt somit

$$Q_{R_\infty} = N_O (-\Delta H) \quad (6-6)$$

Die bis zur Zeit t freigesetzte, resp. verbrauchte Energie ist Q_R . Der thermische Umsatz x_T beträgt demnach für eine bestimmte Reaktion

$$x_T = \frac{Q_R}{Q_{R_\infty}} = \frac{Q_R}{N_O (-\Delta H)} \quad (6-8)$$

Die Fläche unter dem Reaktionspeak entspricht der von der Reaktion umgesetzten Wärme. Die Form des Reaktionspeaks gibt Aufschluss über die Kinetik, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

6.2 Bestimmung kinetischer Größen

Es geht in der präparativen Wärmeflusskalorimetrie primär nicht um die Abklärung detaillierter Reaktionsmechanismen, sondern es sollen vielmehr mit Hilfe von einfachen, übersehbaren Experimenten die Einflüsse von Temperatur, Konzentration der Reaktionspartner, Druck, Lösungsmittel, Salzeffekte, Katalysatoren, Inhibitoren einzeln und in Wechselwirkung zueinander auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Das Ziel ist eine Reaktionsgleichung, die die experimentellen Beobachtungen widerspruchsfrei darstellt und richtige Voraussagen über den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Reaktionsablauf gestattet.

Die reaktionskinetischen Daten haben lediglich formalen Charakter und erlauben im Gegensatz zu mechanistischen Zeitgesetzen keine allzu grossen Extrapolationen über den untersuchten Bereich hinaus.

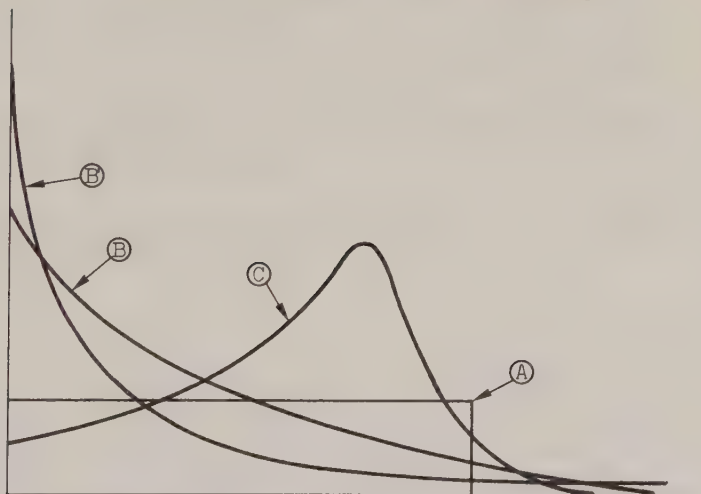
Bei den nachfolgenden Auswertungsmethoden wird immer vorausgesetzt, dass die momentane Reaktionsleistung jederzeit bekannt ist, d.h., dass es also gelungen ist aus der Wärmeflusskurve die Nebeneffekte zu eliminieren.

6.21 Qualitative Abschätzung von Reaktionsmodell und Reaktionsordnung aus der Wärmeflusskurve

Aus der Form der Wärmefluss-Kurve sind erste Informationen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner zu ziehen.

Figur 6-5 zeigt die typische Wärmefluss-Kurve von einfachen Reaktionen bei isothermer Versuchsführung. Die Reaktanden werden gleichzeitig vorgelegt.

Figur 6-5 Wärmefluss-Kurven und Reaktionsordnung n bei isothermer Reaktionsführung



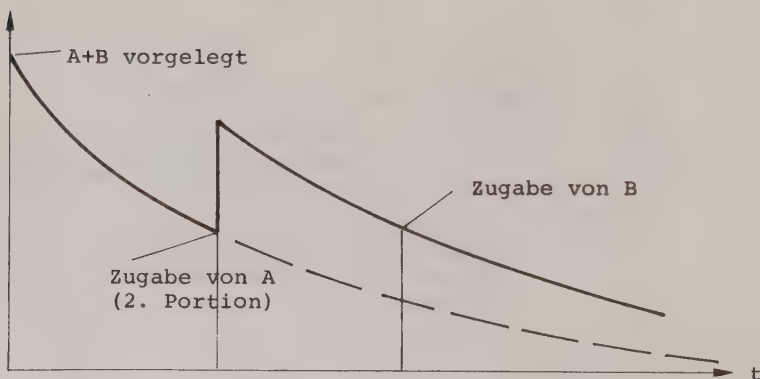
- (A) Reaktion nullter Ordnung $n = 0$
- (B) Reaktion erster Ordnung $n = 1$
- (B') Reaktion höherer Ordnung $n > 1$
- (C) Autokatalytische Reaktion

- Kurven-Typ A: Reaktion nullter Ordnung, $n=0$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant bis zum totalen Verbrauch der Edukte.
- Kurven-Typ B: Reaktionen erster, höherer und gebrochener Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt monoton ab, je nach Ordnung verschieden rasch. Bei einer Reaktion erster Ordnung entspricht die Wärmefluss-Kurve einer Exponentialfunktion. Wärmeflusskurven von Reaktionen mit der Ordnung grösser als 1 fallen am Anfang der Umsetzung rascher ab. Die Reaktion erreicht aber erst viel später den vollständigen Umsatz.
- Kurven-Typ C: "autokatalytische" Reaktion. Das entstehende Produkt wirkt selbst als Katalysator. Das Wärmeflussmaximum tritt nicht beim Reaktionsstart, sondern später auf.

Durch die wiederholte Zugabe der entsprechenden Reaktionskomponente zum teilweise umgesetzten Gemisch kann am Verlauf der Wärmeflusskurve der Einfluss einzelner Reaktionsteilnehmer auf die Reaktionsgeschwindigkeit direkt abgeklärt werden.

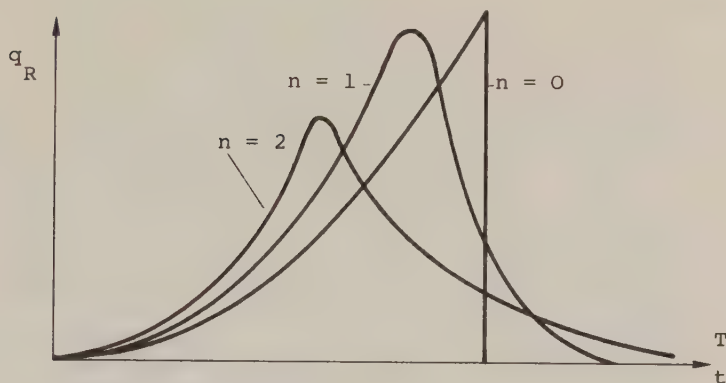
In Figur 6-6 ist eine solche Situation dargestellt. Die Wärmeflusskurve zeigt, dass die Komponente A, nicht aber die Komponente B in die Reaktionsgeschwindigkeit eingeht.

Figur 6-6 Konzentrationseinfluss der Komponenten A und B auf die Reaktionsgeschwindigkeit (isotherm)



Bei linear temperaturprogrammierter Reaktionsführung ergeben sich die in Figur 6-7 dargestellten Wärmekurven.

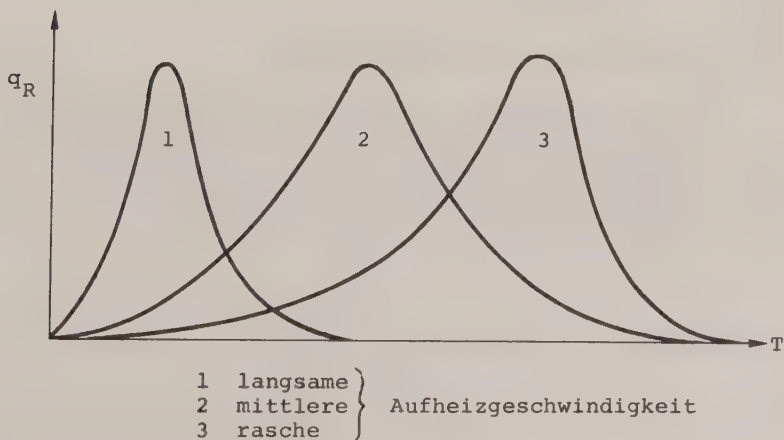
Figur 6-7 Verlauf der Wärmefluss-Kurve bei temperaturprogrammierter Reaktionsführung für verschiedene Reaktionsordnungen



Die Wärmeflusskurven unterscheiden sich vor allem im abfallenden Kurvenast. Die Lage des Reaktionsmaximums verschiebt sich mit zunehmender Ordnung vom Reaktionsende gegen den Reaktionsbeginn hin.

Mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit werden die Wärmeflusskurven nach höheren Temperaturen hin verschoben (vergl. Figur 6-8).

Figur 6-8 Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Form und Lage der Wärmefluss-Kurve



Dieser Effekt lässt sich durch eine von der Aufheizgeschwindigkeit gesteuerte Ueberlagerung von Konzentrationsabnahme und Temperaturanstieg erklären. Bei kleiner Aufheizgeschwindigkeit ist die Versuchsdauer entsprechend lang, so dass beim Erreichen hoher Temperaturen die Konzentrationsabnahme bereits so stark vorgeschritten ist, dass die Reaktion praktisch abgelaufen ist. Bei hoher Aufheizgeschwindigkeit dagegen werden derart rasch hohe Temperaturen erreicht, dass, infolge der geringen Konzentrationsänderung, zwangsläufig der Umsatz hauptsächlich bei hoher Temperatur stattfindet (53).

Die Ueberlappung mehrerer parallel ablaufender Einzelreaktionen erschwert die Auswertung. Um die Gesamtreaktion durch geeignete Aufheizprogramme auftrennen zu können, müssen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen verschiedene Temperaturabhängigkeiten, d.h. verschiedene Aktivierungsenergien aufweisen. Parallelreaktionen mit gleicher Aktivierungsenergie lassen sich auch mit verschiedenen Aufheizprogrammen nicht auftrennen.

Falls es nicht möglich ist, die Gesamtwärmeflusskurve in die einzelnen Reaktionsschritte zu zerlegen, lassen sich dennoch aus der Summenkurve die kinetischen Grössen (Aktivierungsenergie und Stossfaktor) für die Gesamtumsetzung bestimmen. Da allerdings die Gesamtwärmeflusskurve eine kleinere Aktivierungsenergie (breite Temperaturspanne!) als die Einzelreaktionen besitzt, lassen solche Overall-Parameter nur in seltenen Fällen eine sinnvolle chemische und physikalische Deutung zu und sind daher nur von geringem Nutzen.

Aus diesen ersten rein qualitativen Ergebnissen lässt sich der experimentelle Aufwand abschätzen, und die weiteren Versuche lassen sich gezielt durchführen.

6.22 Berechnung kinetischer Grössen

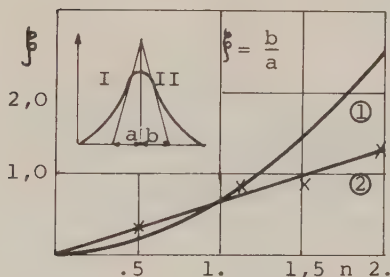
In diesem Abschnitt werden diejenigen Auswertungsmethoden von Becker (54), Jüntgen (53), Schwetlick (55) und Pearson (56) zur Bestimmung kinetischer Grössen dargestellt und diskutiert, die sich für die Auswertung von Messungen mit dem Präparativen-Wärmeflusskalorimeter als die geeignetsten erwiesen haben.

6.221 Bestimmung kinetischer Parameter aus einzelnen Kurvengrößen

Wird nur ein Teil des Informationsgehalts der Wärmeflusskurve zur Auswertung benutzt (Wendetangenten, Extrema der Wärmeflusskurve, usw.), so ergeben sich zwangsläufig thermische und kinetische Größen mit reduzierter Genauigkeit.

- Abschätzung der Reaktionsordnung n aus der Asymmetrie der Wärmeflusskurve (22, 53)

In Figur 6-9 ist die Abhängigkeit des sogenannten Formindex β von der Reaktionsordnung n dargestellt. Dabei ist β als Verhältnis der Abszissenabschnitte b und a der beiden Tangenten in den Wendepunkten der Wärmeflusskurve definiert.



Figur 6-9 Bestimmung der Reaktionsordnung n aus der Asymmetrie der Wärmeflusskurve

Die Kurve ① ist durch die Parabel

$$\beta = 0,63 n^2 \quad (6-9a)$$

die Kurve ② durch die lineare Beziehung

$$\beta = 0,60 n \quad (6-9b)$$

gegeben. Beide Korrelationen haben nur Gültigkeit für Reaktionsordnungen zwischen 0 und 1. Nach Jüntgens (53) resultieren aus der Beziehung (6-9b), bzw. aus der Kurve 2 zuverlässigere Abschätzungen.

- Abschätzung der Aktivierungsenergie

Auch ohne Kenntnis des genauen kinetischen Zeitgesetzes lässt sich aus den Wärmeflusskurven bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsenergie abschätzen. Nach Gleichung (4-15) gilt für eine Einzelreaktion

$$q_R = -m_R (-\Delta H) \quad r \quad (6-10)$$

wobei die Reaktionsgeschwindigkeit r , z.B. für die Reaktion



gemäss

$$r = - \frac{dC_A}{dt} = - \frac{1}{m_R} \frac{dN_A}{dt} \quad (6-11)$$

$$\begin{array}{ll} C_A & \text{Konzentration [Mol/Kg]} \\ N_A & \text{Molzahl der Komponente A [Mol]} \end{array}$$

definiert ist.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Reaktionspartnern wird im allgemeinen ausgedrückt durch

$$r = k(T) \quad C_A^{\alpha} \quad C_B^{\beta} \quad (6-12)$$

$k(T)$ Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, von der Temperatur abhängig entsprechend der Arrhenius-Beziehung,
 α, β Reaktionsordnungen bezüglich der einzelnen Komponenten

Nach Einführung des Reaktionsumsatzes x_A

$$x_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \quad (6-13)$$

kann die Reaktionsgeschwindigkeit r durch folgende Beziehung beschrieben werden

$$r = k(T) f(x) \quad (6-13a)$$

Die Funktion $f(x)$ ist dabei durch das kinetische Zeitgesetz (6-12) und die stöchiometrische Massenbilanz

$$C_{A_0} - C_A = C_{B_0} - C_B \quad (6-13b)$$

gegeben.

Aus der Gleichung (6-10) folgt schliesslich die Beziehung

$$q_R = -m_R (-\Delta H) k(T) f(x) \quad (6-14)$$

Das Verhältnis der Reaktionsleistung zweier Experimente bei verschiedenen Temperaturen, jedoch bei demselben Umsatzgrad x , entspricht dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den betreffenden Temperaturen

$$\frac{q_{R1}(T_{R1})}{q_{R2}(T_{R2})} = \frac{k(T_{R1})}{k(T_{R2})} \quad (6-15)$$

Durch Umformen der Gleichung (6-15) erhält man die Aktivierungsenergie

$$E = \frac{R \ln \left[\frac{q_{R1}(T_{R1})}{q_{R2}(T_{R2})} \right]}{\frac{1}{T_{R1}} - \frac{1}{T_{R2}}} \quad (6-16)$$

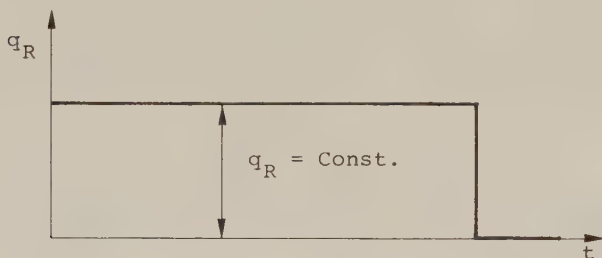
6.222 Bestimmung kinetischer Parameter aus dem gesamten Verlauf der Wärmeflusskurve

- Isotherme Reaktionsführung

Bei einer Reaktion nullter Ordnung ist die Reaktionsleistung konstant. Aus der Höhe des Wärmeflusses kann direkt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abgelesen werden (vergl. Fig. 6-10).

$$q_R = -m_R (-\Delta H) k_O \quad (6-17)$$

Figur 6-10



Bei einer Reaktion erster Ordnung gilt

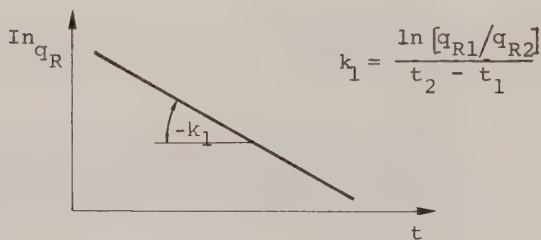
$$q_R = -m_R (-\Delta H) k_1 C_{A_O} e^{-kt} \quad (6-18)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 lässt sich einerseits aus der Wärmeflusskurve mit Hilfe der Halbwertszeit τ nach

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau(q_{R/2})} \quad (6-19)$$

ermitteln, andererseits aus der Steigung der Geraden im $\ln q_R$ - t -Diagramm ablesen (vergl. Figur 6-11)

Figur 6-11



Mit dem thermischen Umsatz x (Gleichung 6-8)

$$x = \frac{Q_R}{Q_{R\infty}}$$

ergeben sich nach F. Becker (54) für die Zeitgesetze erster und zweiter Ordnung folgende Beziehungen

erste Ordnung

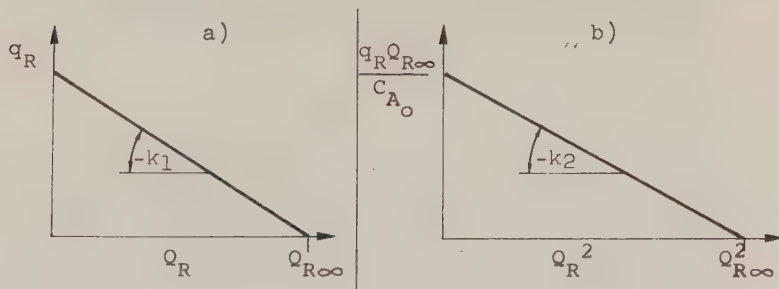
$$q_R = k_1 (Q_{R\infty} - Q_R)$$

zweite Ordnung

$$\frac{q_R Q_{R\infty}}{C_{A_0}} = k_2 (Q_{R\infty} - Q_R)^2$$

(16-20)

Figur 6-12



Figur 6-12 zeigt wie auf graphischem Weg die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der Steigung der betreffenden Geraden erhalten wird.

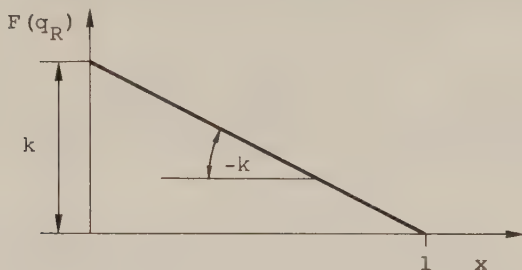
Der Ausdruck $f(x)$ -d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Gleichung (6-13a)- lässt sich, ausgenommen bei Reaktionen nullter Ordnung, aufteilen in

$$f(x) = (1-x) g(x) \quad (6-21)$$

Damit gilt

$$F(q_R) = \frac{q_R}{m_R(-\Delta H) g(x)} = k(1-x) \quad (6-22)$$

Figur 6-13



Bei richtiger Wahl der Funktion $g(x)$ muss sich zwischen $F(q_R)$ und x ein linearer Zusammenhang ergeben. Die Steigung der Geraden und der Ordinatenabschnitt entsprechen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k .

- Temperaturprogrammierte Reaktionsführung

Mit Hilfe von elektronischen Rechenautomaten lassen sich auch aus temperaturprogrammierten Reaktionsverläufen kinetische Daten ableiten. Die Konzentrations- und Temperatureinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit werden dabei gleichzeitig ermittelt. Zwei verschiedene Methoden -die Regressionsanalyse und die Prozess-Simulation- gelangen dabei zur Anwendung.

Regressionsrechnungen können z.B. mit dem Computer-Programm NLPE (57) durchgeführt werden. Das Programm bestimmt in einem iterativen Prozedere diejenigen Werte der unbekannten Parameter (Reaktionsordnung n , Aktivierungsenergie E , Stossfaktor k_0), bei denen das Reaktionsmodell die bestmögliche Übereinstimmung zu den Messdaten zeigt.

Das Regressionsprogramm NLPE, das einen beträchtlichen Programmieraufwand erfordert, ist dann ungeeignet, wenn die Struktur des kinetischen Modells ungewiss ist. In solchen Situationen kann für eine Reihe von

möglichen kinetischen Ansätzen durch Prozess-Simulation die entsprechende Reaktionsleistung rechnerisch ermittelt werden. Es gilt ja

$$q_R = -m_r (-\Delta H) r \quad (6-10)$$

Der momentane Wert der Reaktionsgeschwindigkeit r ergibt sich durch (analytische oder numerische) Integration der Differenzialgleichung

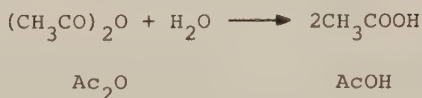
$$r = - \frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (6-23)$$

$$x(0) = x_0$$

Zur numerischen Integration von (6-23) wird dabei mit Vorteil das Simulationsprogramm CSMP (58) benutzt. Die einfache Handhabung dieses Programms ermöglicht ein rasches Auffinden des geeignetsten Reaktionsmodells. Zur exakten Bestimmung der zugehörigen Parameter wird dann das bereits erwähnte Regressionsprogramm NLPE (57) verwendet.

7.1 Hydrolyse von Acetanhydrid

Die Hydrolyse von Acetanhydrid



ist sowohl thermisch wie kinetisch in der Literatur (12, 61-64) eingehend beschrieben worden und dies insbesondere durch Wallisch und Becker (12).

7.11 Literaturangaben über die Reaktion

Für die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnter wässriger Lösung gilt nach Kilckpatrick (61), Gold und Hilton (62), Becker und Hoffmann (63) die Beziehung

$$\frac{dC_{\text{Ac}_2\text{O}}}{dt} = \left\{ k_1^{\text{O}} + k_1' \cdot C_{\text{H}^+} \right\} C_{\text{Ac}_2\text{O}}$$

$C_{\text{Ac}_2\text{O}}$ Konzentration des Anhydrids
 C_{H^+} Wasserstoffionenkonzentration
 k_1^{O} Geschwindigkeitskonstanten
 k_1'

Da $k_1^{\text{O}} \sim k_1'$ macht sich der 2. Term $k_1' \cdot C_{\text{H}^+}$ erst für H^+ -Ionenaktivitäten $> 10^{-2}$ Mol/l bemerkbar. Eine derart grosse Änderung der H^+ -Ionenaktivität findet jedoch während der Hydrolyse nicht statt, so dass die Reaktion dem Zeitgesetz 1. Ordnung folgt, ungeachtet ob das Milieu vorher angesäuert wurde oder nicht.

Die bisherigen kinetischen Untersuchungen dieser Reaktion in wässriger Lösung wurden vorwiegend bei 0°C durchgeführt (siehe Tabelle 7.1-6). Die Hydrolyse verläuft hierbei so langsam, dass sie mit klassischen Methoden verfolgt werden kann. Wie aus der Literatur weiter hervorgeht, beträgt die Reaktionsenthalpie ca. -14 Kcal/Mol.

Wallisch und Becker (12) dagegen arbeiteten im Temperaturgebiet von 25 °C in 0,1N HCl. Die beiden Autoren haben die Hydrolyse im folgenden Konzentrationsgebiet durchgeführt:

100 ml	0,1N HCl		
3,34 gr	Ac ₂ O Acetanhydrid	0,327 Mol/Kg	25 °C
2,77 gr	AcOH Eisessig	0,461 Mol/Kg	
106,11 gr	Reaktionsmasse		

Da das spezifische Gewicht der Reaktionsmasse praktisch 1 ist, können die Konzentrationen sowohl in Mol/Kg als auch in Mol/Liter angegeben werden.

Um einen definierten Reaktionsbeginn zu erhalten, haben Wallisch und Becker das Anhydrid zusammen mit einem etwa gleichen Volumen an wasserfreier Essigsäure in Ampullen eingewogen. Im Gegensatz zu reinem Essigsäureanhydrid, das sich nur sehr langsam in Wasser löst, geht das Anhydrid-Essigsäuregemisch in Wasser augenblicklich in Lösung. Als Lösungsmittel dienten jeweils 100 ml Wasser, oder 100 ml 0,05 N HCl, bzw. 0,1 N HCl. Als Testsystem für das präparative-Wärmefluss-Kalorimeter wurde die Acetanhydrid-Hydrolyse (nach Wallisch und Becker) in 0,1 N Salzsäure bei 25 °C gewählt.

7.12 Eigene Messungen

7.121 Experimentelles

Bei allen Versuchen wurde das Gemisch Eisessig/H₂O/0,1 N HCl auf Solltemperatur gebracht bzw. gemäss Solltemperaturprogramm gefahren. Anschliessend wurde geeicht (vergl. Abschnitt 3.11) und dann das ebenfalls auf Solltemperatur gebrachte Gemisch Acetanhydrid-Eisessig in einem Guss ins Reaktionsgefäss eingebracht.

Die experimentellen Details finden sich im Anhang:

- verwendete Reagenzien (A 7.11)
- Arbeitsweise (A 7.12)

Folgende Versuchsreihen wurden durchgeführt (vergl. hierzu auch Tab. 7.1-1):

- A: Ueberprüfung der thermischen und kinetischen Reproduzierbarkeit bei 25 °C und Anfangskonzentrationen von 0,308 Mol Ac_2O und 0,431 Mol AcOH pro kg Reaktionsgemisch.
- B: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für Temperaturen von 15, 20, 30 und 35 °C.
- C: Abklärung des Einflusses der Essigsäurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
- D: Temperaturprogrammierte Experimente

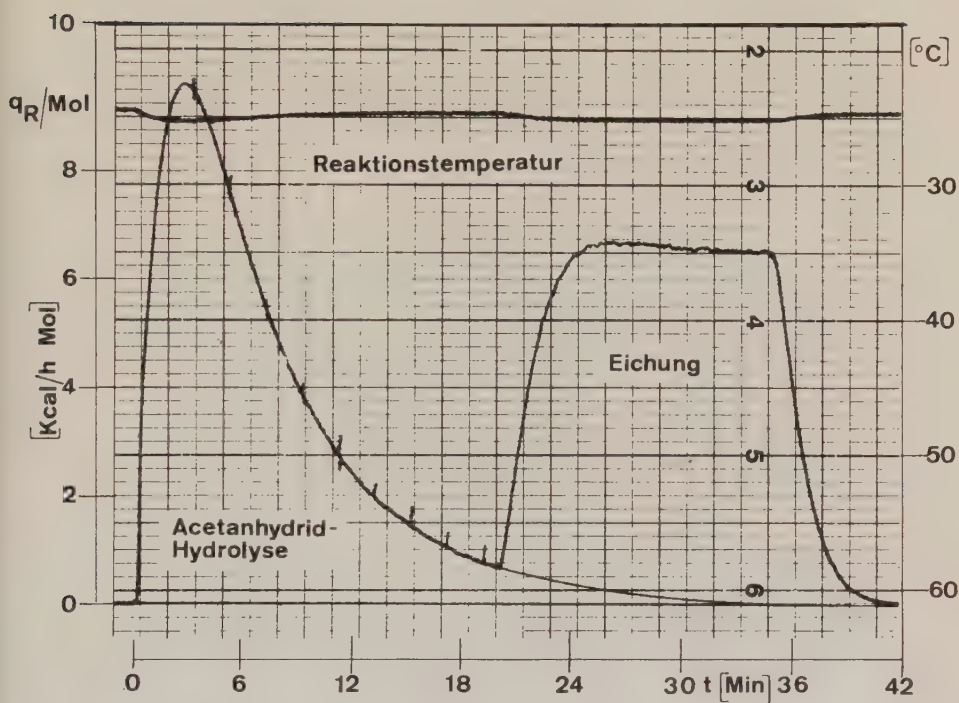
Tabelle 7.1-1 Acetanhydrid-Hydrolyse
Versuchsübersicht, Mengenverhältnisse
der Eduktkonzentrationen

Experiment Nr	Anhydrid		Essigsäure		0,1 N HCl		RM	T
	Mol/Kg	Mol %	Mol/Kg	Mol %	Kg	Mol H_2O	Kg	°C
A 1-6	0,308	0,58	0,431	0,81	0,941	52	1,803	25
B 1-5	0,308	0,58	0,431	0,81	0,941	52	1,803	
C	1 0,308	0,58	1,05	1,96	0,941	52	1,803	25
	2 0,305	0,58	1,53	2,94	0,907	50	1,873	25
	3 0,286	0,59	3,81	7,93	0,772	43	1,942	25
	4 0,294	0,73	7,05	17,62	0,582	32	1,899	25
	5 0,306	0,95	10,24	32,01	0,358	21	1,816	25

D	0,308	0,58	0,431	0,81	0,941	52	1,803	*
---	-------	------	-------	------	-------	----	-------	---

* Temperaturgradient = 17,2 °C/h
RM Reaktionsmasse

Figur 7.1-1 Acetanhydrid-Hydrolyse
Original-Thermogramm (Kopie)
isotherme Messtechnik 25 °C



Wie man aus der Fig. 7.1-1 ersieht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr viel kleiner als die Einstellungsgeschwindigkeit des Mess-Systems. Die gemessenen Thermogramme sind daher während den ersten 5 Minuten nach der Ac_2O -Zugabe noch dynamisch verzerrt, so dass erst der darauf folgende Kurventeil zur kinetischen Auswertung verwendet werden kann.

Die isothermen Experimente sind gemäss Abschnitt 6.222 graphisch ausgewertet worden. Da der Eichfaktor während eines Experimentes nicht ändert, kann der k -Wert direkt aus dem Thermogramm bestimmt werden.

Die angegebenen Temperaturen sind Mittelwerte über das Experiment. Wegen der Charakteristik des verwendeten Proportional-Kaskaden-Reglers überschwingt die Reaktionstemperatur bei Wärmeproduktion im Reaktionsgemisch etwas den eingestellten Sollwert. Bei den Hydrolyse-Experimenten an Acetanhydrid betrug dieser Temperaturanstieg im kinetisch ausgewerteten Bereich max. $0,7^\circ\text{C}$.

Die temperaturprogrammierten Experimente wurden mit Hilfe des Computer-Programms NLPE (siehe Abschnitt 6,222, (57)) ausgewertet.

7.122 Isothermer Reaktionsverlauf

Zur Ueberprüfung der Messmethode wurden zunächst die Experimente von Wallisch und Becker (12) unter folgenden Versuchsbedingungen nachgearbeitet: $0,1\text{N HCl/H}_2\text{O}$, $0,308$ Mol Acetanhydrid und $0,431$ Mol Essigsäure pro Kg Reaktionsmasse.

Figur 7.1-1 zeigt die Kopie eines Original-Thermogramms aus dieser Reihe. Zur Auswertung wurden auf dem registrierten Thermogramm im Zeitintervall von 5 bis 30 Minuten nach Zugabe des Acetanhydrids die Temperaturdifferenzwerte alle 2 Minuten abgelesen und mit dem Eichfaktor in die entsprechenden Werte der Reaktionsleistung q_R umgerechnet.

Tabelle 7.1-2 gibt eine Uebersicht über die Reproduzierbarkeit der Hydrolysen-Geschwindigkeitskonstanten bei 25°C .

Tabelle 7.1-2 Acetanhydrid-Hydrolyse
Reproduzierbarkeit der Reaktions-
geschwindigkeitskonstanten k bei
25 °C isotherm, Mengenverhältnisse
siehe Tab. 7.1-1

Exp. Nr.	T_R °C	$k(T) \cdot 10^3$ s^{-1}
A 1	25	2,78
2		2,70
3		2,72
4		2,71
5		2,82
6		2,86

Der Mittelwert und die Standardabweichung der Hydro-
lyse-Geschwindigkeitskonstanten betragen

$$k_{25\text{ °C}} = (2,76 \pm 0,06) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

der relative Fehler, bezogen auf den Mittelwert, ist
demnach

$$\xi = \pm 2,4 \%$$

In der Figur 7.1-2 sind die Thermogramme einiger iso-
thermer Experimente bei verschiedenen Temperaturen
festgehalten. Figur 7.1-3 zeigt die Auswertung dieser
Experimente. Die aus diesen Versuchen ermittelten
 k -Werte und die daraus bestimmten Größen (Aktivie-
rungsenergie E , Frequenzfaktor k_0) sind in Tabelle
7.1-3 zusammengestellt. Figur 7.1-4 zeigt das zuge-
hörige Arrhenius-Diagramm.

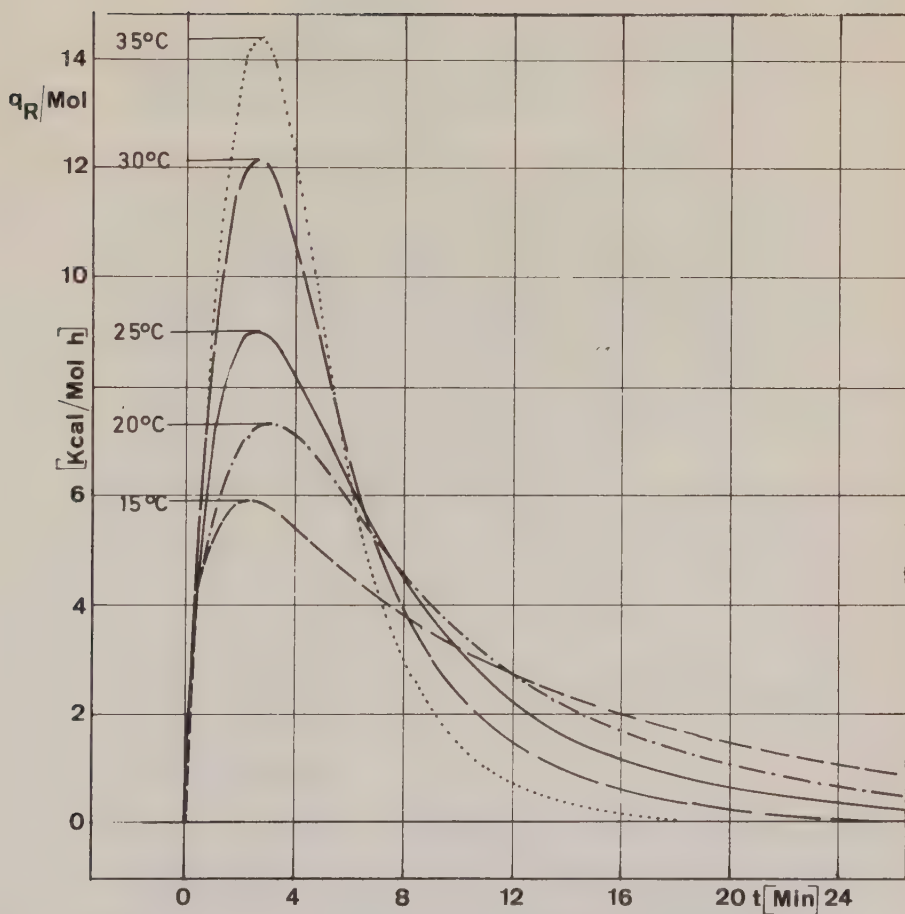
Tabelle 7.1-3 Acetanhydrid-Hydrolyse
Temperaturabhängigkeit der Reaktions-
geschwindigkeitskonstanten $k(T)$

Exp. Nr.	T_R $^{\circ}\text{C}$	$k(T) \cdot 10^3$ s^{-1}
B 1	15	1,34
2	20	1,93
3	25	2,78
4	30	4,33
5	35	6,24

Die lineare Regression von $\ln k(T)$ gegen $1/T_R$ ergibt
eine Aktivierungsenergie E und einen Frequenzfaktor
 k_0 von

$E = 13,71 \text{ Kcal/Mol}$ $k_0 = 0,192 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$
--

Figur 7.1-2 Acetanhydrid-Hydrolyse
 Wärmeflusskurven bei isothermer
 Versuchsführung
 Experimente Nr. A 1-6 (vergl.
 Tabelle 7.1-1)



7.123 Einfluss der Essigsäure-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Kilckpatrick (61), Buttler (68), Gold (62) fanden eine Abnahme der Hydrolysen-Konstante mit steigender Essigsäure-Konzentration. Für den Konzentrationsbereich zwischen 0 und 0,86 Mol % Essigsäure bzw. 0 und 0,2 Mol/l stellten sie eine lineare Beziehung zwischen dem k-Wert und der Essigsäure-Konzentration fest.

Fig. 7.1-5 zeigt den Verlauf der Hydrolyse bei 25 °C und der Essigsäure-Konzentration zwischen 9,2 und 61,5 Gewichts-Prozenten bzw. zwischen 1,96 und 32,01 Mol-Prozenten.

Die aus diesen Messergebnissen erhaltenen k-Werte (bzw. deren Logarithmen) sind in Tab. 7.1-4 und Fig. 7.1-6 dargestellt.

Daraus ist zu ersehen, dass nicht die Geschwindigkeitskonstante sondern ihr Logarithmus linear von der Essigsäure-Konzentration abhängt.

Es ist jedoch denkbar, dass die Wasserkonzentration mit in den endgültigen Reaktionsverlauf eingeht, so dass die Reaktions defacto 2. Ordnung ist.

Tabelle 7.1-4 Acetanhydrid-Hydrolyse
Einfluss der Essigsäurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bei 25 °C isotherm

Exp. Nr.	Essigsäure		k-Wert $s^{-1} \cdot 10^3$
	Gew. %	Mol %	
D 1	6,26	1,96	2,76
2	9,24	2,94	2,48
3	22,75	7,93	1,701
4	42,10	17,62	1,02
5	61,47	32,01	0,59

Dieser Effekt kann bei Einzel-Experimenten nicht bemerkt werden, weil in diesem Fall die Wasserkonzentration praktisch konstant ist. Diese Erklärung kann jedoch nicht befriedigen, da die Geschwindigkeit nicht linear von der Wasserkonzentration abhängt.

Auch geben die bisherigen Daten keinen Beweis für eine Reaktion 2. Ordnung ab. Die Verdünnungswärme der entstehenden Essigsäure hat einen unterhalb der Erfassungsgrenze liegenden und daher vernachlässigbaren Einfluss auf die Kinetik.

7.124 Temperaturprogrammierte Experimente

Wie bereits im Abschnitt 6.2 dargelegt wurde, ist es durch temperaturprogrammierte Reaktionsführung grundsätzlich möglich die Aktivierungsenergie und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in einem Experiment zu bestimmen.

Das System Acetanhydrid/Essigsäure/Wasser ist jedoch für solche Experimente wenig geeignet. Im experimentell zugänglichen Temperaturbereich (Gefrierpunkt: -1°C , vergl. auch Anhang A 7.11) läuft die Reaktion so schnell ab, dass mit den grössten in unserer Apparatur realisierbaren Temperaturprogrammen während der Dauer der Hydrolyse nur ein geringer Temperaturbereich überstrichen werden kann.

Fig. 7.1-7 zeigt die Wärmefluss-Kurve eines temperaturprogrammierten Experimentes (Details im Anhang A 7.12). Das Rechnerprogramm NLPE (Abschnitt 6.222) lieferte hierzu folgende Daten

$k_{25^{\circ}\text{C}} = 3,19 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $E = 13,53 \text{ Kcal/ Mol}$

die in befriedigender Uebereinstimmung mit den aus isothermen Experimenten erhaltenen Werten stehen.

7.125 Reaktionswärme

Tab. 7.1-5 gibt eine Uebersicht über die thermischen Daten aller in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Hydrolysen-Experimente. Darin sind die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Anfangskonzentrationen) sowie die Fläche unter der Wärmefluss-Kurve, der Eichfaktor, die pro Experiment freigesetzte Wärmemenge (Q) und die daraus errechnete Reaktionswärme ($-\Delta H$) festgehalten.

Tabelle 7.1-5 Acetanhydrid-Hydrolyse
Thermische Daten

Exp. Nr.	T _R °C	Ac ₂ O Mol	W _F cm ²	F Watt/mm	Q Kcal	-ΔH Kcal/Mol
A 1	25	0,556	39,4	0,6678	7,86	14,14
2	25	0,570	42,9	0,692	8,51	14,93
3	25	0,565	43,0	0,679	8,36	14,81
4	25	0,556	38,9	0,662	7,86	14,14
5	25	0,560	43,2	0,675	8,28	14,79
6	25	0,556	41,0	0,666	8,10	14,58
B 1	15	0,556	41,0	0,641	7,87	14,16
2	20	0,556	41,0	0,711	8,22	14,80
3	30	0,556	41,0	0,616	7,98	14,36
4	35	0,550	39,1	0,681	7,75	14,10

W_F Fläche unter der Wärmeflusskurve

Ac₂O Anfangskonzentration in Mol
Ac₂O = 0,778 Mol, 1.7 Kg 0,1N HCl
Reaktionsmasse 1,803 Kg

F Eichfaktor

Mittelwert und Standardabweichung der Wärmetönung der
Acetanhydrid-Hydrolyse betragen

$$\Delta H_{15-35^{\circ}\text{C}} = -14,44 \pm 0,31 \text{ Kcal/Mol Ac}_2\text{O}$$

Der relative Fehler beträgt

$$\xi = \pm 2,2 \%$$

Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen ΔH -Werte ist befriedigend. Für die isothermen Messungen bei 25 °C beträgt die relative Standardabweichung 2,4 % ($\Delta H = -14,56 \pm 0,35$ Kcal/Mol), für alle in der Tab. 7.1-5 aufgeführten Messungen liegt sie bei 2,2 % ($\Delta H = -14,44 \pm 0,31$ Kcal/Mol Ac_2O).

Offen bleibt die Möglichkeit systematischer Fehler bei der Eichung. Für Strom und Spannungsmessungen stand nur ein 1,5 % Instrument zur Verfügung, das im Mittel bei 60 % Ausschlag verwendet wurde, so dass ein systematischer Eichfaktor-Fehler bis 4 % nicht auszuschliessen ist.

7.13 Vergleich der Messergebnisse mit Literatur-Daten

In Tab. 7.1-6 sind die ermittelten thermischen und kinetischen Daten den entsprechenden Literatur-Daten gegenübergestellt.

Die mit dem präparativen-Wärmefluss-Kalorimeter erhaltene Reaktionswärme ist rund 0,5 Kcal/Mol oder 3,5 % grösser als der Mittelwert der Literatur-Daten.

Die berechneten kinetischen Daten andererseits stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Wie aus dem wiedergegebenen Anwendungsbeispiel hervorgeht, liefert das System durchaus brauchbare thermische und kinetische Daten. Ein Experiment beansprucht etwa 2 Stunden; für dessen Auswertung benötigt man ungefähr eine halbe Stunde.

Tab. 7.1-6

Acetanhydrid-Hydrolyse

Zusammenstellung thermischer und kinetischer Größen
aus der Literatur

ΔH Kcal/Mol	T °C	$k(T)$ 10^3 s^{-1}	E Kcal/Mol	Reaktionsmilieu Methode	Lit
	0	0,453		H ₂ O dest. Eiskalorimeter (Dilatometer)	61
	0	0,49		0,1 N HCl	
13,96	30			In Dioxan Wasser + NaOH	65
	0	0,267		In H ₂ O dest. Dilatometer	62
13,7; 14,1	0	0,5		In wässriger HCl	64
	25	2,5; 2,63		In Aceton-Wasser	66
	25	2,59; 2,61 2,36		In H ₂ O dest. Mechanismus	68
	25	2,67	11,0	H ₂ O; Mechanismus	67
13,7	25	2,79; 2,77		0,1 N HCl	12
13/14; 13,6	25	3,07; 3,05	14,7	0,1 N HCl	63
14,4	25	2,76	13,6	0,1 N HCl vorliegende Arbeit	

Fig. 7.1-3

Fig. 7.1-3 ACETANHYDRID - HYDROLYSE

Bestimmung der Hydrolysenkonstanten $k(T_R)$

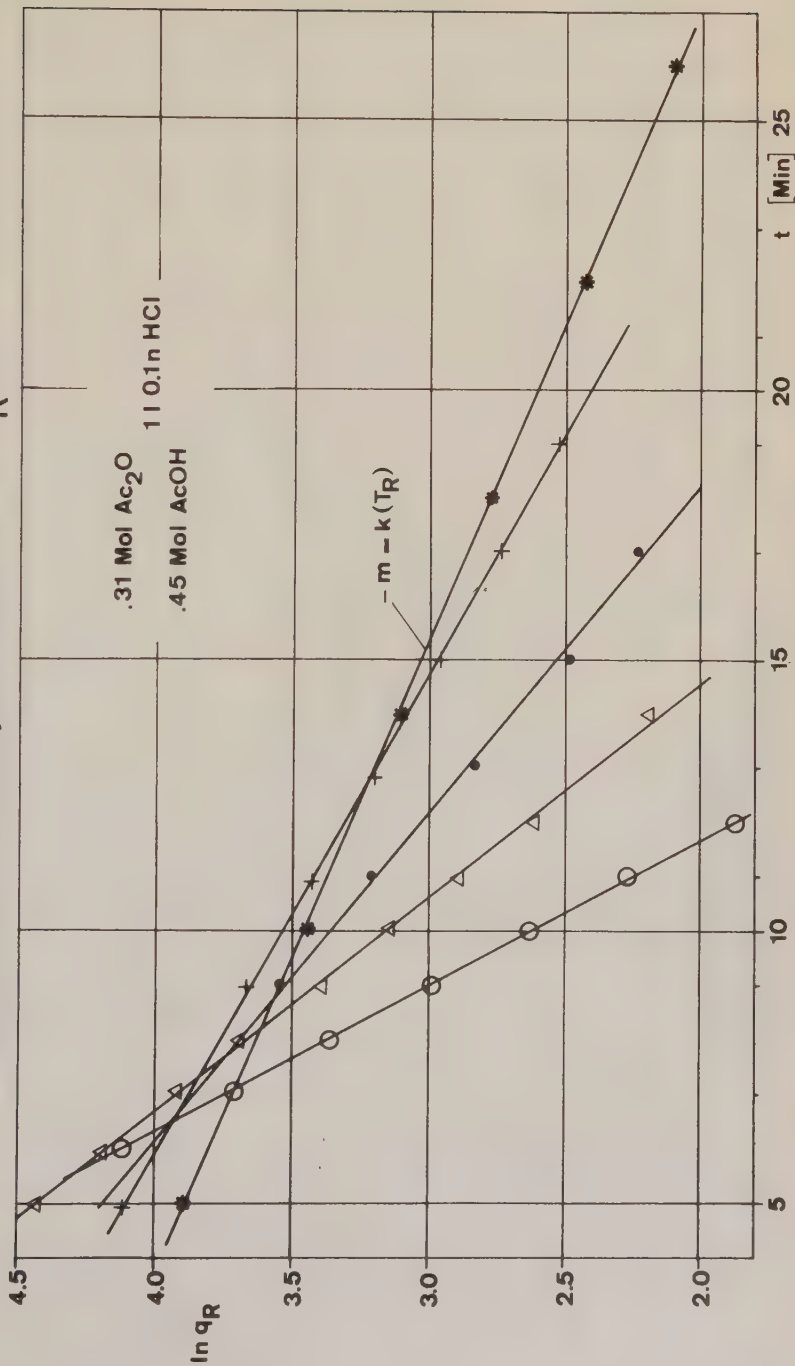


Fig. 7.1-4

Fig. 7.1-4 ACETANHYDRID - HYDROLYSE

Aktivierungsenergie E

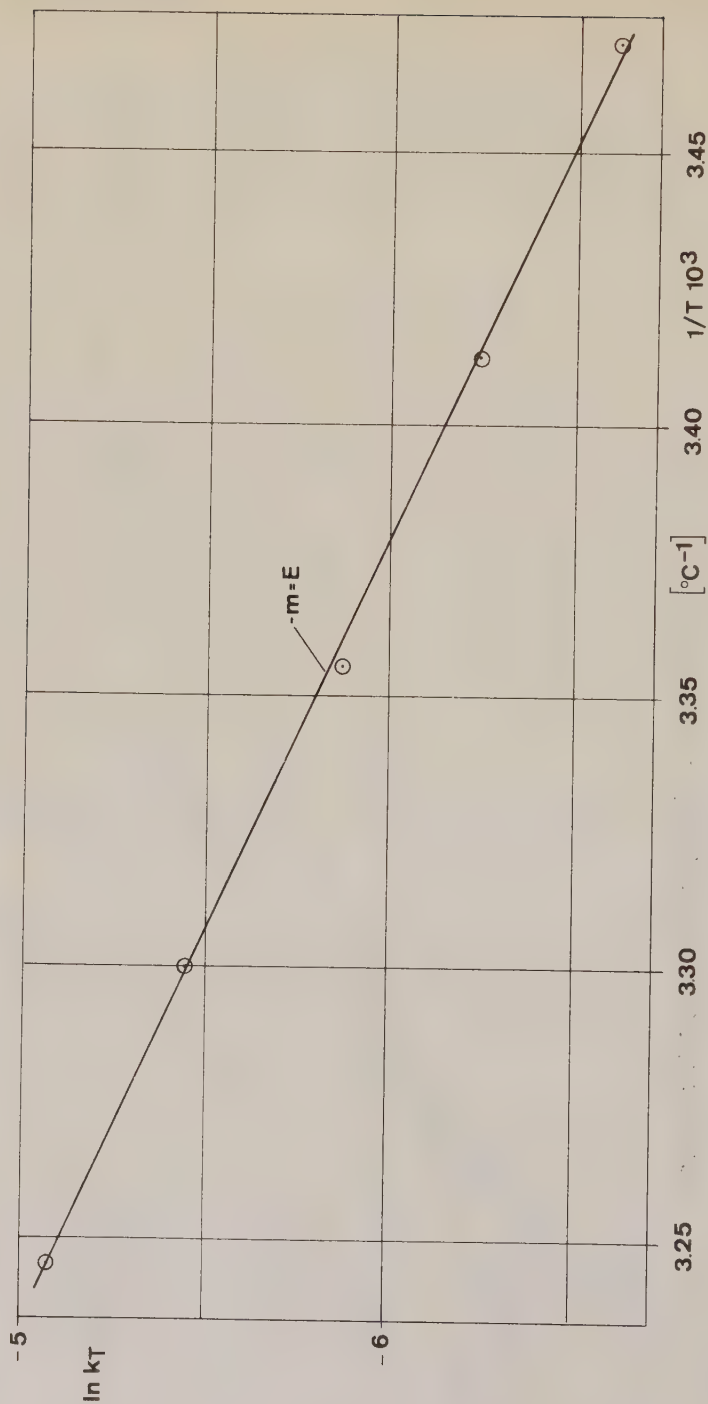


Fig. 7.1-5 ACETANHYDRID-HYDROLYSE

Abhängigkeit der Hydrolysenkonstanten k von der
Essigsäurekonzentration bei 25 °C

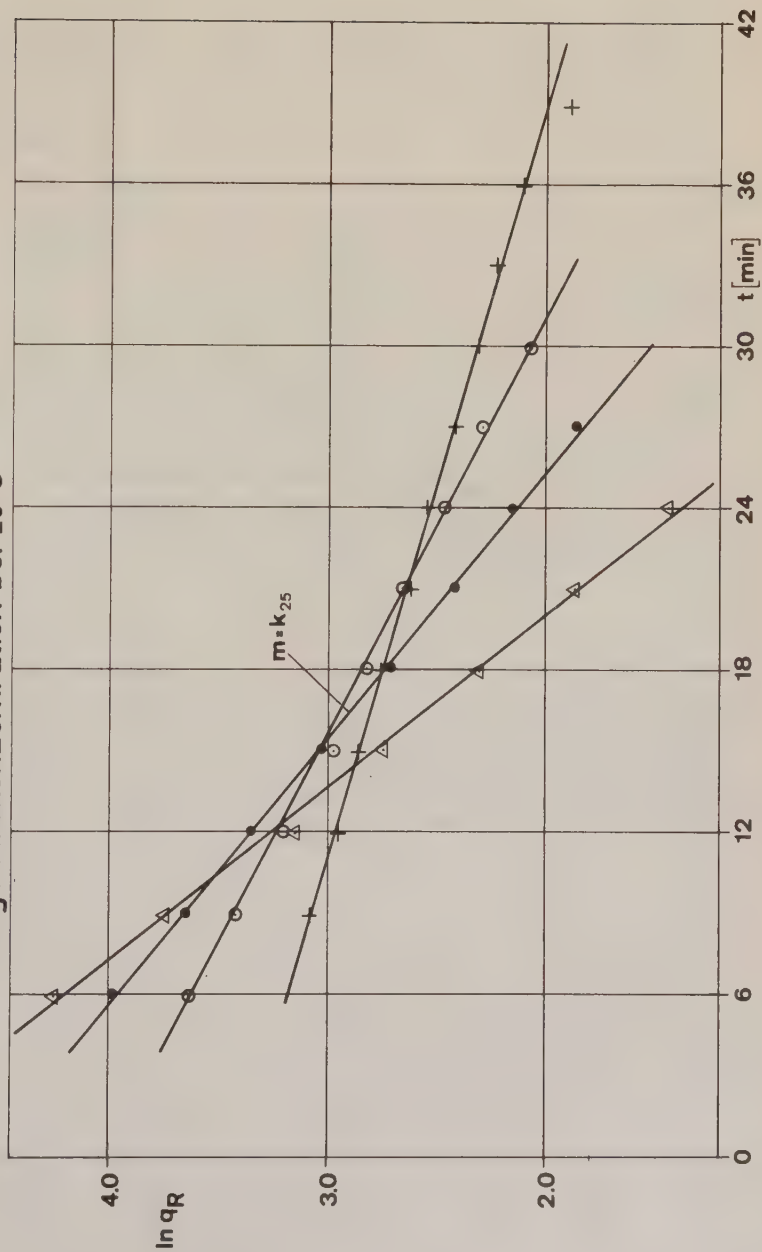


Fig. 7.1-6 ACETANHYDRID-HYDROLYSE

Hydrolysenkonstante in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration bei 25 °C

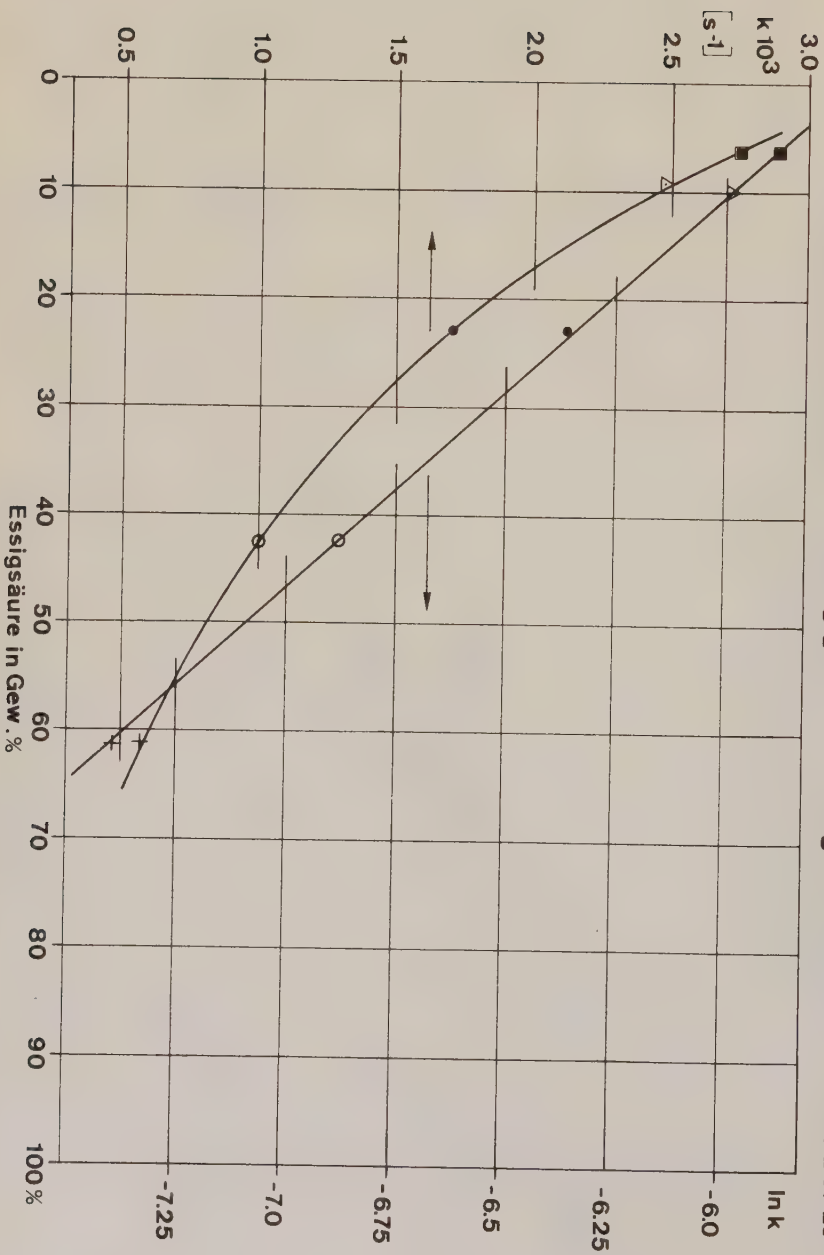
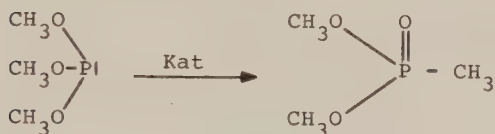


Fig. 7.1-6

7.2 Umlagerung von Trimethylphosphit

Die Isomerisierung



Trimethyl-
phosphit
(TMP)

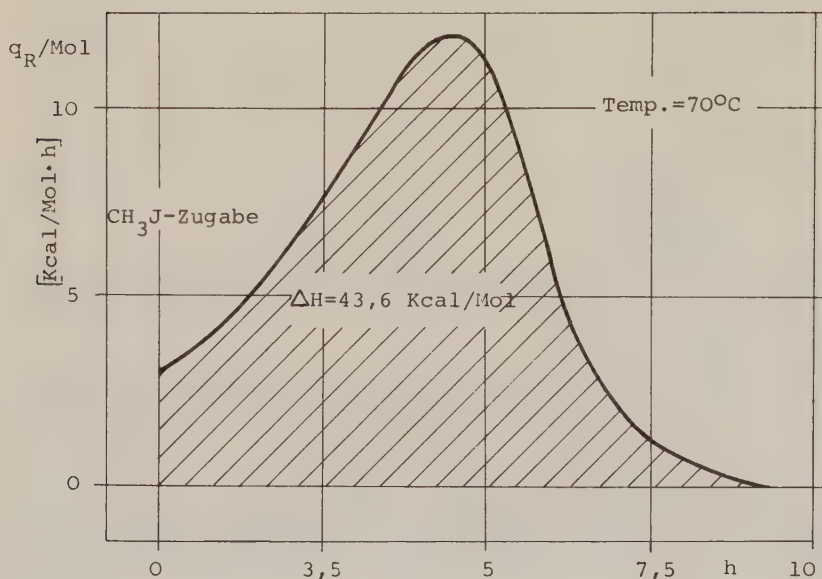
Dimethyl-
methanphosphonat
(DMMP)

ist vorzüglich geeignet für kalorimetrische Untersuchungen:

- Sie hat keine Nebenreaktionen, verläuft vollständig und ist stark exotherm;
- sie lässt sich durch Katalysatoren auslösen und durch Inhibitoren stoppen;
- der Umsatz kann sowohl durch Titration (69) als auch durch Gaschromatographie (70), oder durch Infrarot-Spektrometrie (71, 72) analytisch verfolgt werden.

Fig. 7.2-1 zeigt die Wärmefluss-Kurve einer isotherm geführten Isomerisierung von TMP mit CH_3J als Katalysator. Die Reaktion wird durch die Katalysator-Zugabe unverzüglich ausgelöst. Aus der Kurve ist ersichtlich, dass mit steigendem Umsatz die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst zunimmt, diese eigenartige Kurvenform weist deutlich auf einen "autokatalytischen" Reaktionsverlauf hin (vergl. Abschnitt 6.222).

Fig. 7.2-1 Wärmefluss-Kurve
(isotherm)



7.21 Literaturangaben über die Reaktion

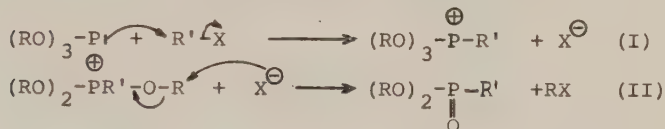
Die untersuchte Reaktion ist ein Spezial-Fall der Michaelis-Arbusov-Reaktion



bei der Trialkylphosphite mit Alkylhalogeniden zu Phosphonateestern reagieren (73-77). Bei $\text{R} = \text{R}'$ (vorliegender Fall) genügt bereits eine katalytische Menge des Halogenids. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt vom Jodid, zum Bromid und Chlorid ab. Ferner reagieren Methylhalogenide rascher als primäre und diese wiederum rascher als sekundäre Halogenide (78-80).

Es wird allgemein angenommen, dass die Isomerisierungs-Reaktion in zwei Teilschritten abläuft (76).

1. Schritt (I): Quaternisierung des Phosphits durch einen nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Phosphors auf das α -C-Atom des Halogenids.
2. Schritt (II): Desalkylierung des Tri-Alkoxyphosphoniumkations



Die langsame Phosphoniumsalzbildung (I) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Sie verläuft nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus (bimolekulare nucleophile Substitution).

Aksnes und Aksnes (81) beschrieben 1965 die Isomerisierung von Triäthyl-Phosphit in verdünnter Lösung zu Diaethyl-Äthan-Phosphonat.

Die aus IR-spektroskopischen Messungen ermittelten kinetischen Grössen zeigen, dass

- Äthyljodid nicht in messbarer Menge verbraucht wird,
- die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Äthyljodidkonzentration ist,
- die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Zusatz von Jodid-Ionen beeinflusst wird, und dass
- die Reaktion in Acetonitril mit einer Dielektrizitätskonstanten von 36 schneller verläuft als in Benzol mit einer Dielektrizitätskonstanten von 2.3.

7.22 Experimentelles

Bei allen Versuchen wurde die Reaktionslösung Trimethylphosphit (TMP), bzw. das Gemisch TMP/Lösungsmittel auf Solltemperatur gebracht, bzw. gemäss einem Solltemperatur-Programm gefahren. Das Zusetzen des Katalysators löst die Reaktion aus. Alle Experimente wurden unter Stickstoff-Druck durchgeführt (3,5 bar N_2), um die bei Atmosphärendruck störenden Nebeneffekte, wie Verdampfung, Kondensation und Rückfluss von Trimethylphosphit und Katalysator, nach Möglichkeit zu unterdrücken.

Folgende Versuchsreihen wurden durchgeführt
(vergl. auch Tab. 7.2-1):

- A: Ermittlung und Reproduzierbarkeit der thermischen und kinetischen Grössen bei 70 °C (isotherme Reaktionsführung) mit einer Anfangskonzentration von je 8 Mol TMP und 0,16 Mol Katalysator pro Kg Reaktionsgemisch.
- B: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Umlagerung für die unter A) aufgeführten Ansatzbedingungen bei den Temperaturen von 60 bis 93 °C.
- C: Ueberprüfung des unter isothermen Versuchsbedingungen bestimmten Reaktionsmodells an temperaturprogrammierten Experimenten.
- D: Verlauf der Isomerisierung in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.
- E: Abklärung der katalytischen Wirkung von Methyljodid, Zink-II-Chlorid und Eisen-III-Chlorid. Einfluss der Inhibitoren α -Picolin, Aethylamin, Butylamin und Triäthylamin.

Tabelle 7.2-1 TMP-Isomerisierung
Versuchsübersicht

a) Isotherme Versuchsführung

Exp. Serie	T _R °C	Mengenverhältnisse			Reak- tions- masse Kg
		TMP Mol	DMMP Mol	CH ₃ J Mol	
A 1-6	70	8	---	0,16	1,050
B 7-9	60	8	---	0,16	1,050
10	65	8	---	0,16	1,050
11	80	8	---	0,16	1,050
12	90	8	---	0,16	1,050
13	93	8	---	0,16	1,050

D 21-28	80	Isomerisierung in verschiedenen Lösungsmitteln, vergl. Tab. 7.2-14			
---------	----	--	--	--	--

- b) temperaturprogrammierte Versuchsführung,
Aufheizungsgeschwindigkeit $8^{\circ}/h$ ab $50^{\circ}C$

Exp. Serie	T _R °C	TMP Mol	DMMP Mol	Katalysator Mol	Reaktions- masse Kg
E 14	60-190	5,6	2,4	0,3 ZnCl ₂	1,040
15	60-180	5,6	2,4	0,3 FeCl ₃	1,041

C 16-20	50-100	8	---	0,16 CH ₃ J	1,050
------------	--------	---	-----	------------------------	-------

Vergleich zwischen thermisch und analytisch bestimmten Umsätzen

Vor den eigentlichen reaktionskinetischen Untersuchungen der TMP-Umlagerung mit Hilfe der Wärmeflusskurven wurde die Uebereinstimmung von thermisch und analytisch ermittelten Umsätzen überprüft. Zu diesem Zweck wurden bei mehreren Experimenten Proben gezogen und durch Titration, IR-Spektrometrie und Gaschromatographie analysiert. Details vergl. Anhang A7.22. Der Anteil der Nebenprodukte war bei allen Proben kleiner als 1 %. Die Reaktionsleistung bezieht sich also vollumfänglich auf die TMP-Umlagerung. Daraus folgt, dass thermisch und analytisch bestimmte Umsätze einander entsprechen müssen; dies bestätigen auch die Werte aus Experiment A1 in Tabelle 7.2-2

Tabelle 7.2-2 TMP-Isomerisierung
Gegenüberstellung analytisch
bestimmter Umsätze; Exp. A1

Reaktions- zeit t_R Min	Umsatz x in % $x_A = \frac{C_{DMMP}}{C_{oTMP}} \cdot 100$			$x_T = \frac{Q_R}{Q_{R\infty}} \cdot 100$
	IR	Titration	GC	thermisch
82	13,0	12,8	14,8	11,5
121	18,4	19,1	20,3	18,9
163	28,0	32,0	32,5	31,0
210	45,5	45,0	46,0	46,3
237	60,1	57,9	59,5	58,5
263	75,8	74,7	74,3	74,2
309	85,7	86,2	89,1	85,5
336	90,0	91,8	89,3	90,7

GC Gaschromatographische Bestimmung
IR Infrarotspektrophotometrische Bestimmung

7.23 Katalyse und Inhibition

7.231 Katalyse

Die katalytische Wirkung von

Methyljodid, Zink-II-Chlorid und Eisen-III-Chlorid

wurde experimentell untersucht. Wie bereits im Abschnitt 7.21 erwähnt, existieren konkrete mechanistische Vorstellungen nur bei den durch Alkylhalogenid katalysierten Alkylphosphit-Umlagerungen.

Eine Abschätzung der Reaktivität dieser Katalysatoren ergab folgende Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten r :

$$r_{\text{CH}_3\text{J}} : r_{\text{ZnCl}_2} : r_{\text{FeCl}_3} \approx 1000 : 10 : 1 \quad (7.2-1)$$

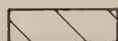
- Einfluss der Katalysator-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Abklärung des Katalysatoreinflusses wurden dem vorgelegten Trimethylphosphit nach kurzen Zeitabschnitten gleiche Mengen Methyljodid zugegeben. Wie man aus der Figur (7.2-2) entnehmen kann, erfolgt auf die Verdoppelung der Katalysatorkonzentration auch eine Verdoppelung der Reaktionsleistung q_R , d.h.

die Reaktionsgeschwindigkeit r der TMP-Umlagerung ist proportional zur Katalysatorkonzentration C_{Kat}

Fig.7.2-2 ISOMERISIERUNG VON TRIMETHYLPHOSPHIT

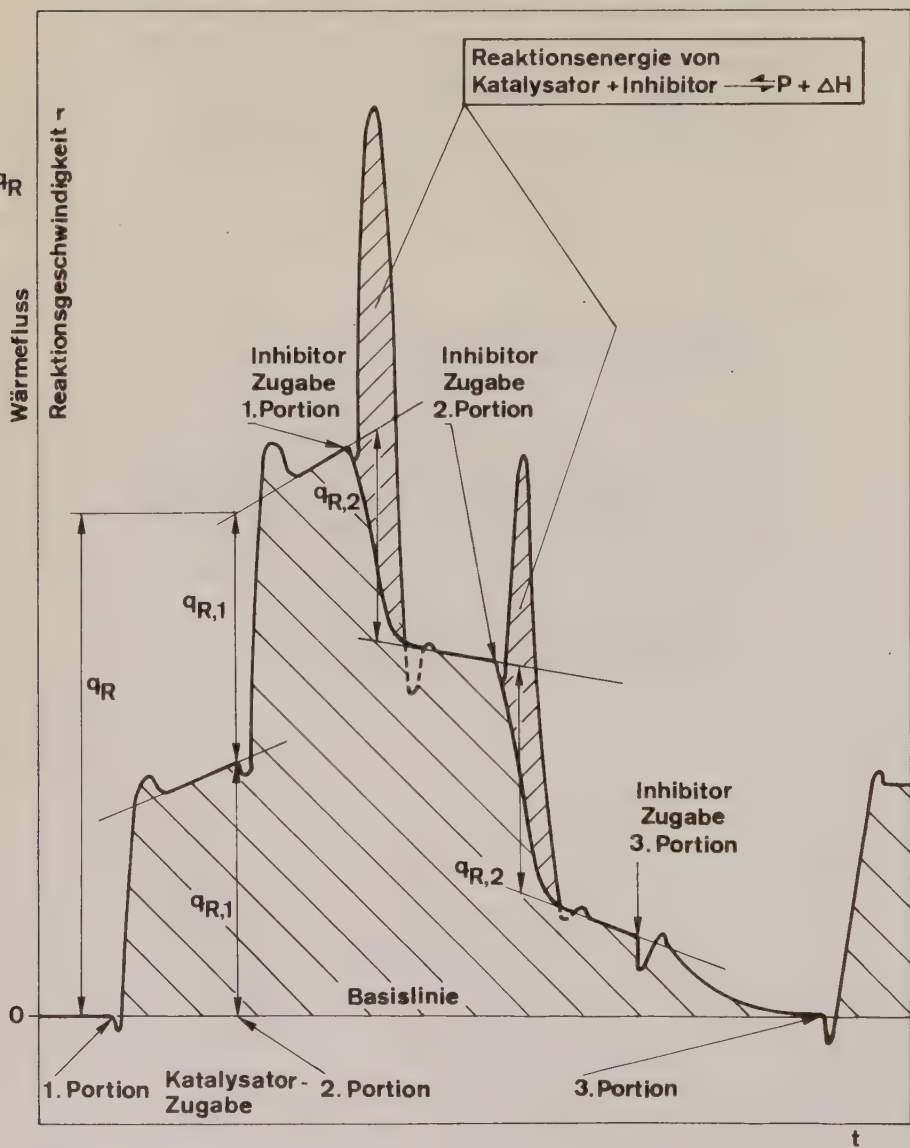
Abhängigkeit der Reaktionsleistung q_R , bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit r von der Katalysatorkonzentration C_{Kat}



Reaktionsenergie der TMP-Umlagerung



Reaktionsenergie der Katalysator-Desaktivierung durch den Inhibitor Triäthylamin

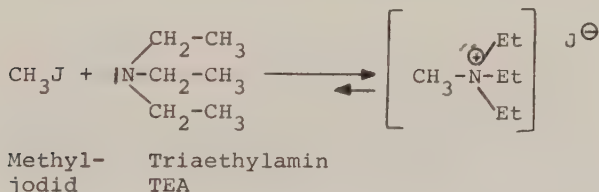


7.232 Inhibition

Verbindungen, die mit dem Katalysator reagieren, inhibieren die TMP-Umlagerung. Diese Inhibition ist von technischem Interesse, da TMP in grossen Mengen als Reagens eingesetzt wird, und die stark exotherme Isomerisierung eine potentielle Gefahr darstellt.

In dieser Arbeit wurde die Inhibitionswirkung der organischen Basen, α -Picolin, Aethylamin, Butylamin und Triäthylamin untersucht. Davon sind α -Picolin, Aethylamin und Butylamin teilweise wirksam. Nur Triäthylamin entspricht den gestellten Anforderungen.

Weitere Experimente mit homologen tert. Aminen wurden nicht durchgeführt. Nach unseren Vorstellungen wird der Katalysator Methyljodid durch die Bildung eines Salzes mit dem Inhibitor Triäthylamin (TEA), gemäss folgender Beziehung fast quantitativ gebunden und in seiner Funktion als Katalysator blockiert.



Eine mit Methyljodid als Katalysator ablaufende Trimethylphosphit-Umlagerung kann durch Zusatz von Triäthylamin sofort gestoppt werden. In Fig. (7.2-2) ist diese Inhibition zu erkennen. Bei Zusatz eines Äquivalents Triäthylamin -bezogen auf den vorgelegten Katalysator- fällt die Reaktionsleistung q_R und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit r auf ca. 30 % des ursprünglichen Wertes ab.

Die nachstehende Tabelle 7.2-3 gibt Auskunft über die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit r nach Zusatz des Triäthylamin-Inhibitors.

Tabelle 7.2-3 TMP-Umlagerung
Reaktionsinhibition

Triaethylamin-Zusatz in Äquivalenten bezogen auf den Katalysator	Abnahme der Reaktionsge- schwindigkeit r nach der In- hibitor-Zugabe in %
0,50 Äquivalent TEA	30 %
0,75	50
1,0	70
1,5	100

Die unterbrochene Umlagerungsreaktion kann jederzeit durch erneuten Methyljodid-Zusatz wieder in Gang gebracht werden (vergl. Figur 7.2-2).

7.24 Thermische Daten

- Wärmetönung

In der Tabelle 7.2-4 sind die einzelnen Wärmetönungen der TMP-Umlagerung zusammengestellt. Die Messungen liefern sowohl für die isotherm geführten, als auch für die temperaturprogrammierten Versuche gut reproduzierte thermische Daten. Der Mittelwert und die Standardabweichung der Isomerisierungsenthalpie für 17 Messungen betragen

$$\overline{\Delta H} = -43,22 \pm 0,68 \text{ Kcal/Mol TMP}$$

Der relative Fehler bezogen auf den Mittelwert ist demnach

$$\zeta = \pm 1,6 \%$$

Nach Benson (82) errechnet sich aus den Bindungsenergien nach der Inkrementmethode für die TMP-Isomerisierungsenthalpie

$$\Delta H = -43,15 \text{ Kcal/Mol TMP}$$

d.h. Messung und Berechnung stimmen gut überein.

Tabelle 7.2-4 TMP-Umlagerung
Reaktionsenthalpie

a) isotherme Reaktionsführung

Exp. Nr.	Temp. T_R °C	RM Kg	Reaktionsenthalpie ΔH			Umsatz am Reak- tions- start x_0
			Q_{tot} Kcal/Kg	$Q_{Kg\ RM}$ Kcal/Kg	$Q_{Mol\ TMP}$ Kcal/Mol	
A 1	70	1,067	363,0	340,0	43,6	0,01
2	70	0,935	206,5	220,0	42,4	0,33
3	70	1,031	231,8	275,0	44,3	0,20
4	70	1,023	172,0	167,5	43,1	0,50
5	70	1,025	352,7	345,0	43,7	0,00
B 7	60	1,066	370,5	337,4	43,1	0,01
8	60	1,066	358,7	336,2	44,1	0,03
9	60	1,050	372,7	355,5	44,5	0,01
10	65	1,045	353,9	338,7	43,2	0,02
12	90	1,029	339,0	329,0	42,5	0,05
13	93	0,995	329,9	331,0	42,5	0,05

RM Reaktionsmasse

b) temperaturprogrammierte Reaktionsführung
Aufheizungsgeschwindigkeit 8 °C ab 50 bis 100 °C

Exp. Nr.	RM Kg	Q_{tot} Kcal	$Q_{Kg\ RM}$ Kcal/Kg	$Q_{Mol\ TMP}$ Kcal/Mol	Umsatz
E 14	1,040	242,9	232,0	43,4	0,33
C 16	1,059	364,8	344,5	43,8	0,00
17	1,025	336,0	327,0	42,5	0,01
18	1,025	334,4	325,3	42,5	0,02
19	1,026	338,0	329,0	42,7	0,02
20	1,017	344,0	339,0	42,9	0,02

- spezifische Wärme c_p

Die spezifische Wärme c_p von Trimethylphosphit und Dimethylmethanphosphonat wurde sowohl mit dem Wärmeflusskalorimeter als auch mit einem adiabatischen Kalorimeter durch Mehrfachmessungen bestimmt. In der Tabelle 7.2-5 sind die ermittelten c_p -Werte einander gegenübergestellt.

Tabelle 7.2-5 Spezifische Wärme von Trimethylphosphit und Dimethylmethanphosphonat

Messmethode	spezifische Wärme Kcal/°C Kg	
	TMP rein	DMMP rein
Adiabatische Kalorimetrie	0,39 $\pm$ 0,005	0,49 $\pm$ 0,005
Wärmeflusskalorimetrie	0,40 $\pm$ 0,02	0,49 $\pm$ 0,02

- Adiabatischer Temperaturanstieg ΔT_{ad}

Aus den angeführten thermischen Daten lässt sich der theoretische adiabatische Temperaturanstieg berechnen.

Er beträgt bei vollständigem Umsatz 570 °C gemäss

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H \cdot N_O}{m_r \cdot c_p} = 570 \text{ °C} \quad (7.2-2)$$

7.25 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der TMP-Konzentration und der Temperatur

Der eigenartige Verlauf der Reaktionsleistung der isothermen TMP-Umlagerung (Figur 7.2-1) lässt entweder auf einen

- autokatalytischen Mechanismus, bei dem das Produkt an der Reaktion teilnimmt, oder auf eine
- starke Polaritätsänderung der Reaktionslösung schließen.

Die gemeinsame Einwirkung beider Effekte (Autokatalyse und Polaritätsänderung) auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber auch denkbar.

In den Kapiteln 2 und 6 wurde bereits darauf hingewiesen, dass häufig die weniger aufwendigen formalkinetischen Modelle reaktionstechnische Fragen hinreichend beantworten können. Vorgängig der detaillierten Abklärung der mechanistischen Kinetik wird deshalb im folgenden Abschnitt eine Reihe formalkinetischer Ansätze auf ihre Eignung zur Darstellung der TMP-Isomerisierung überprüft.

7.251 Formalkinetisches Reaktionsmodell

Für die Reaktionsgeschwindigkeit r gilt

$$r = k(T) f(x) \quad (6-13a)$$

mit

$$f(x) = (1-x) g(x) \quad (6-21)$$

Bei der TMP-Umlagerung entspricht die Funktion $g(x)$ dem Produkt aus der Katalysatorkonzentration und einem vorerst beliebigen Beschleunigungsterm $h(x)$, d.h.

$$g(x) = C_{\text{Kat}} h(x) \quad (7.2-3)$$

somit ist also

$$r = k(T) C_{\text{Kat}} (1-x) h(x) \quad (7.2-4)$$

In der Tabelle (7.2-6) ist eine Reihe von einfachen mathematischen Ansätzen für $h(x)$ dargestellt. Zur Normierung gilt für alle Funktionen $h(x)$

$$h_{x=0} = 1 \quad (7.2-5)$$

d.h. der Beschleunigungseinfluss verschwindet am Anfang der Reaktion.

Tabelle 7.2-6 TMP-Umlagerung
Beschleunigungsterme $h(x)$

Term Nr.	Beschleunigungs- Term $h(x)$
1)	$1 + a_1 x$
2)	$1 + a_1 x^2$
3)	$1 + a_1 x + a_2 x^2$
4)	$e^{a_1 x}$
5)	$e^{a_1 x} \cdot (1 + a_2 x)$

An Hand von Experiment A1 ist die Güte der verschiedenen Beschleunigungsterme mit Hilfe des Regressionsprogrammes NLPE (Abschnitt 6.222) überprüft worden.

In Figur 7.2-3 ist die experimentelle Wärme-flusskurve den aus den formalkinetischen Modellen errechneten Wärmeflusskurven gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass der experimentelle Verlauf durch die Modelle 3 und 5 gut beschrieben wird, dass jedoch bei den übrigen Modellen 1, 2 und 4 signifikante Abweichungen zwischen Messung und Rechnung bestehen. Erst mit zwei Parametern wird offenbar eine genügend gute Beschreibung der Reaktionsbeschleunigung erreicht.

Fig. 7.2-3 TRIMETHYLPHOSPHIT- UMLAGERUNG

Modell - Test

Experiment A1, 70°C, isotherm

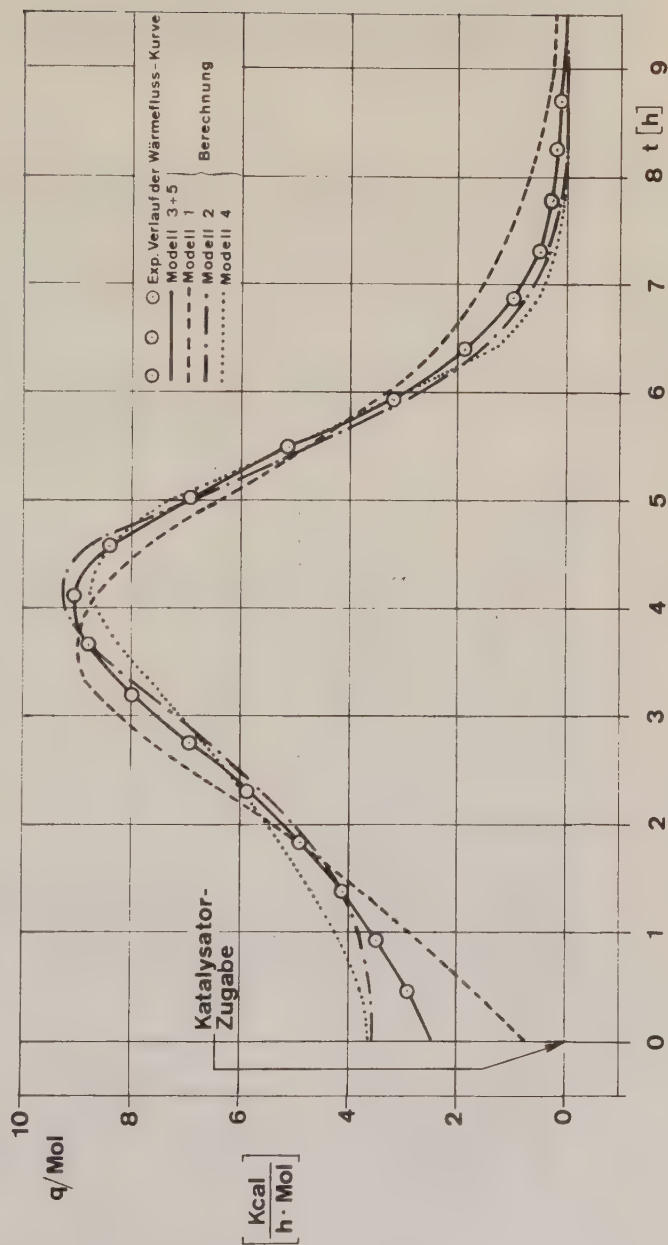


Fig. 7.2-3

In der Tabelle 7.2-7 sind die "besten" Modellparameter für das Experiment A1 festgehalten. Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k gemäss der Beziehung

$$k = q_{R,x=0} \quad (7.2-6)$$

direkt aus der Wärmeleistung am Reaktionsstart ermittelt werden kann, die gerechneten Modelle für $q_{R,x=0}$ aber stark unterschiedliche Werte liefern (siehe Figur 7.2-3), differieren also auch die k -Werte in der Tabelle 7.2-7. Die Verschiedenheit der einzelnen Beschleunigungsterme wird in Figur 7.2-4 veranschaulicht.

Tabelle 7.2-7 TMP-Isomerisierung,
formalkinetische Modellparameter
Exp. A1, bei 70 °C, isotherm

Modell Nr.	k-Wert $k_{70\text{ °C}}$	a_1	a_2	$-\Delta H$ Kcal/mol
A 1	0,12	48,1	--	43,9
2	0,63	14,0	--	43,6
3	0,40	5,3	14,6	43,5
4	0,56	3,07	--	43,3
5	0,35	1,12	7,50	43,3

Temperatur-Einfluss (81)

Der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit r kann durch Vergleich der k -Werte von isothermen Experimenten bei verschiedenen Temperaturen, oder durch die Auswertung eines temperaturprogrammierten Experimentes ermittelt werden.
Anhand von Modell 5

$$r = k(T) C_{\text{Kat}} (1-x) \exp (a_1 x) (1+a_2 x) \quad (7.2-7)$$

sind beide erwähnten Methoden angewandt worden.

Die Ergebnisse der Regressionsrechnung der isothermen Versuche sind in Tabelle 7.2-8 dargestellt.

Fig. 7.2-4 TRIMETHYLPHOSPHIT-UMLAGERUNG

Modell-Test, Exp A1, 70 C isotherm

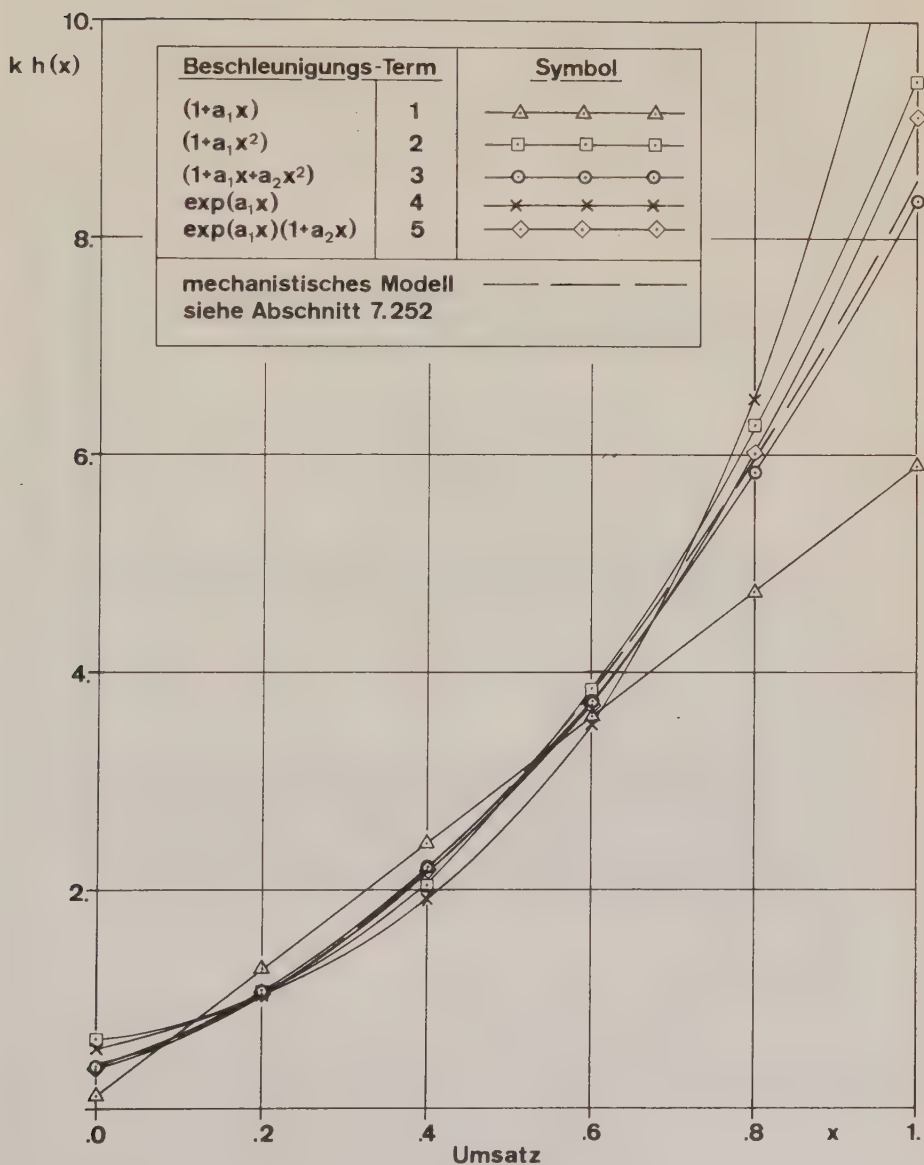


Tabelle 7.2-8 Temperaturabhängigkeit der TMP-Umlagerungs-Konstanten $k(T)$ bei isothermer Reaktionsführung

Exp. Nr.	Temp. °C	$k(T)$	a_1	a_2
B 9	60	0,193	1,18	7,54
5	70	0,348	1,12	7,48
11	80	0,705	0,99	6,4
12	90	1,24	0,95	6,5
13	93	1,53	0,92	4,8

Aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k der isothermen Versuche errechnet sich die Aktivierungsenergie (siehe Figur 7.2-5)

$$E = 15,5 \text{ Kcal/Mol TMP}$$

Die tabellierten Werte für a_1 und a_2 zeigen, dass nicht nur der k -Wert, sondern auch der Beschleunigungsterm $h(x)$ von der Temperatur abhängig ist, also

$$h = h(T, x) \quad (7.2-8)$$

Dies deutet darauf hin, dass bei der TMP-Isomerisierung die Reaktionsbeschleunigung weniger auf einen autokatalytischen Mechanismus, sondern eher auf eine starke Polaritätsänderung im System TMP-DMMP zurückzuführen ist. Im Abschnitt 7.252 werden diese Vorstellungen bestätigt.

Fig. 7.2 - 5 TRIMETHYLPHOSPHIT - ISOMERISIERUNG
Bestimmung der Aktivierungsenergie E

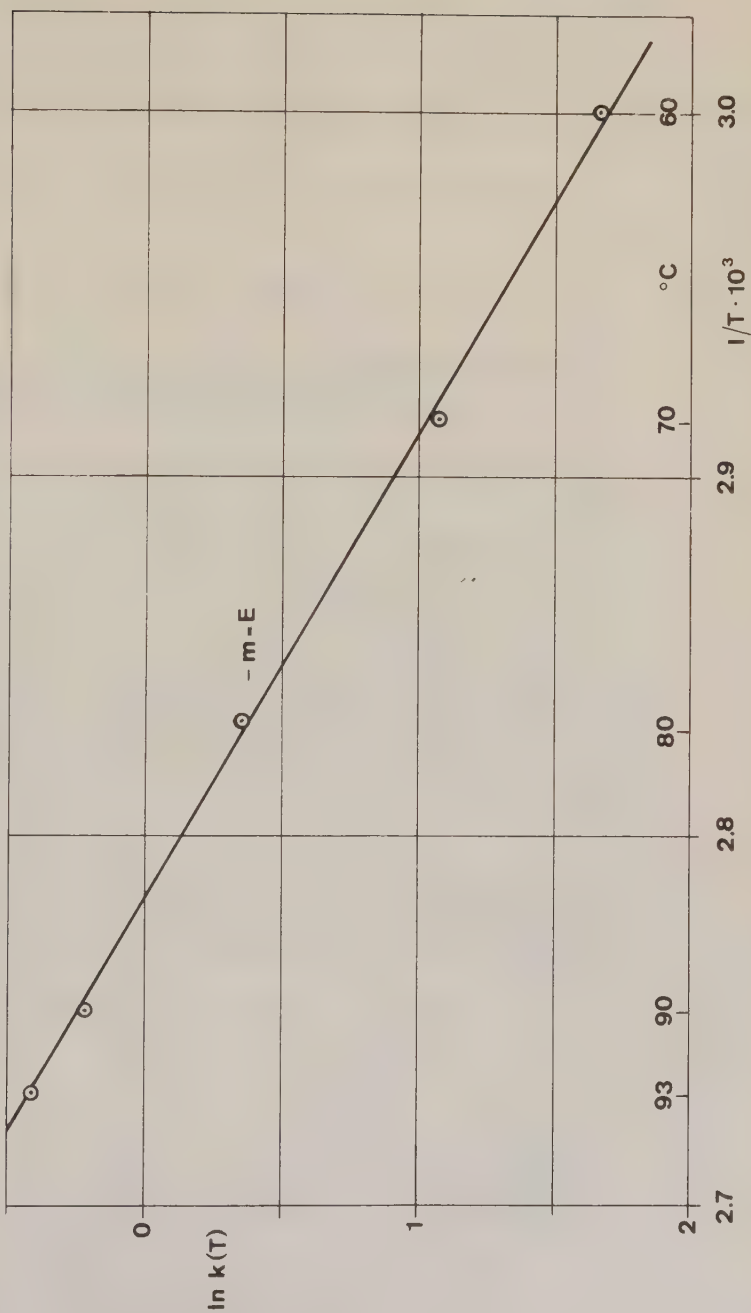


Fig.7.2 - 5

Die Auswertungsergebnisse temperaturprogrammierter Reaktionsverläufe sind in der Tabelle 7.2-9 zusammengestellt. Zur Vereinfachung sind die temperaturabhängigen Grössen a_1 und a_2 bei der Regression als Konstanten betrachtet worden. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt

$$r = k(T) C_{\text{Kat}} (1-x) \exp(a_1 x) (1+a_2 x) \quad (7.2-7)$$

mit

$$k(T) = k_{70} \exp \left\{ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{273+70} - \frac{1}{273+T} \right) \right\} \quad (7.2-9)$$

Tabelle 7.2-9 Formalkinetische Modellparameter bei temperaturprogrammierter Reaktionsführung (8 °C/h)

Exp. Nr.	E_A Kcal/Mol	°C	k_{70} °C	a_1	a_2
C 16	15,8	50-100	.38	1,1	7,40
C 20	15,5	50-100	.40	1,05	7,25

Die Aktivierungsenergien aus isothermen und temperaturprogrammierten Experimenten stimmen gut miteinander überein. Der grundsätzliche Vorteil dieser dynamischen Messtechnik liegt darin, dass die Aktivierungsenergie sich bereits aus einem Experiment bestimmen lässt.

In Figur 7.2-6 sind für das Experiment C 20 die gemessene und die mit den tabellierten Parametern berechnete Wärmeflusskurve aufgezeichnet. Man erkennt keine merkliche Abweichung zwischen Rechnung und Messung.

Fig. 7.2 - 6 TRIMETHYLPHOSPHIT - UMLAGERUNG
 Temperaturprogrammierte Reaktionsführung
 Vergleich Messung - Berechnung

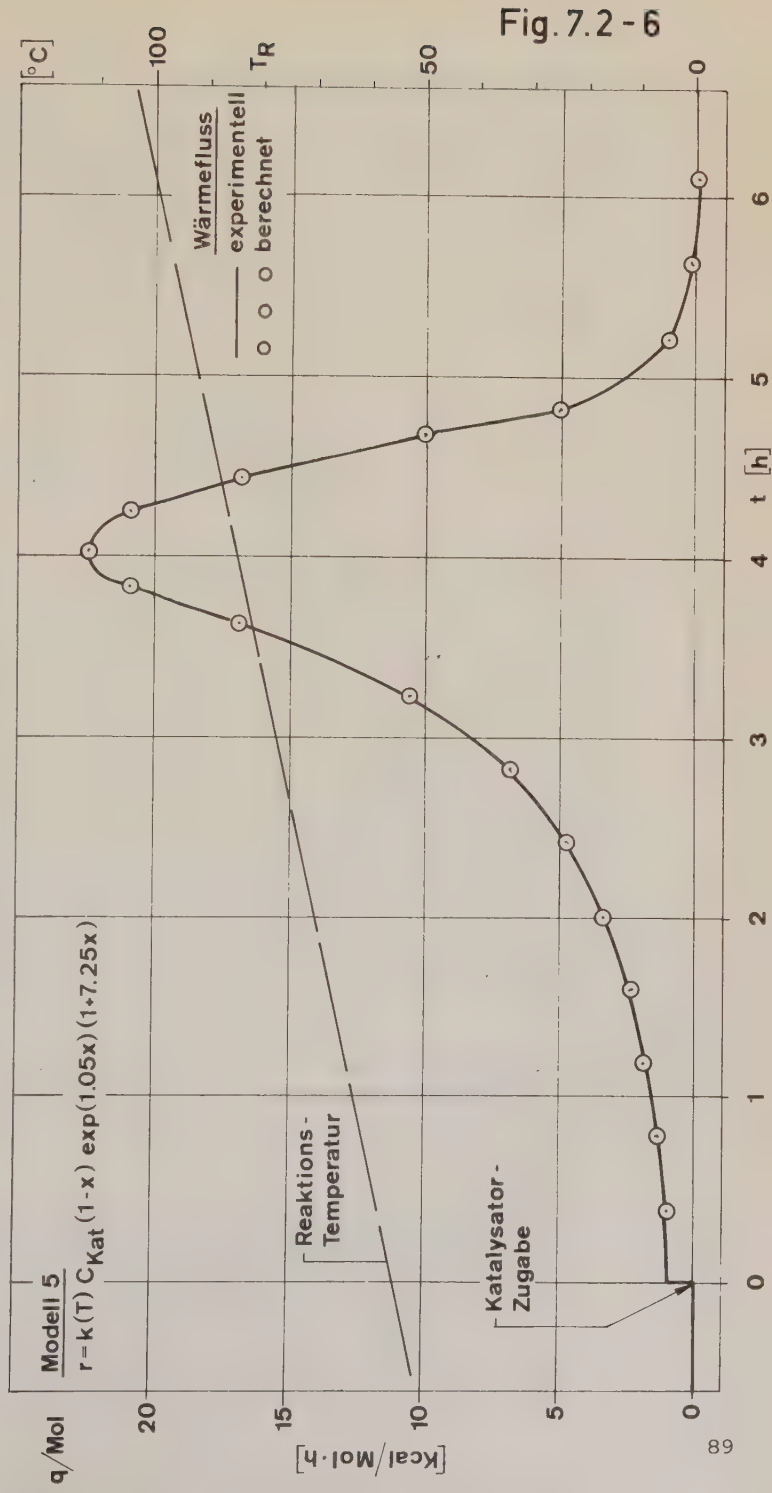


Fig. 7.2 - 6

7.252 Mechanistisches Reaktionsmodell

Die Vermutung, dass die Polarität des binären TMP-DMMP-Gemisches während der Umlagerung stark ändert, wurde durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten DK bestätigt (vergleiche Tabelle 7.2-10 und Figur 7.2-7). Dabei zeigte sich, dass

die Dielektrizitätskonstante im System TMP-DMMP mit steigendem Umsatzgrad der TMP-Isomerisierung zunimmt.

Tabelle 7.2-10 DK — Bestimmung von TMP-DMMP-Gemischen 1)

(Messgerät DEKA-Meter, WTW, Resonanzverfahren)

Umsatz	DK _{25 °C}	Umsatz	DK _{70 °C}
0,0	6,05	0,0	5,05
0,05	6,6	0,2	6,5
0,09	7,0	1,0	17,5
0,16	7,6		
0,2	8,1		
0,4	10,4		
0,6	13,4		
0,8	16,0		
1,0	21,4		

Der Zusammenhang zwischen DK und Umsatz kann durch die Exponentialfunktion

$$DK = DK_{\text{TMP}} \exp (m_{\text{DK}} x) \quad (7.2-10)$$

wiedergegeben werden. In der folgenden Tabelle 7.2-11 sind die berechneten Werte für m_{DK} und DK_{TMP} zusammengestellt.

- 1) Die Leitfähigkeit der Reaktionslösung nimmt in Gegenwart von Methyljodid mit dem Umsatz derart zu, dass die DK-Messung der Proben ab 20 % Umsatz versagte. Mit Hilfe von Proben, deren Umsatz durch Mischen der entsprechenden reinen Komponenten eingestellt wurde, konnte die DK bei 25 °C ohne Schwierigkeiten, bei 70 °C aus messtechnischen Gründen nur an den Randpunkten der Mischungsreihe bestimmt werden.

Fig. 7.2-7 TRIMETHYLPHOSPHIT - UMLAGERUNG

Dielektrizitätskonstante DK in Abhängigkeit des Umsatzes x

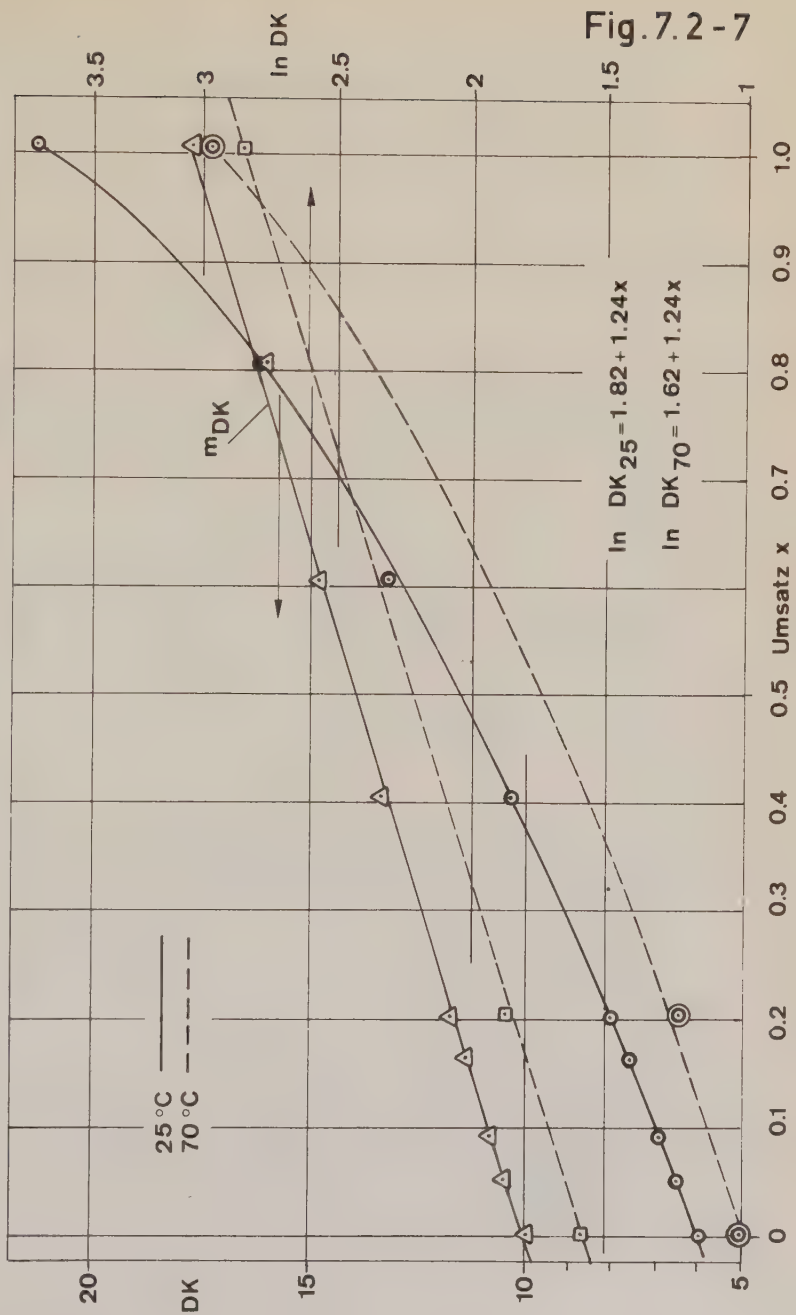


Tabelle 7.2-11 TMP-Umlagerung

T °C	DK _{TMP}	m _{DK}
25	6,17	1,24
70	5,05	1,24

Die Steigungen m_{DK} bei 25 und 70 °C sind annähernd gleich gross. Offenbar weisen die Dielektrizitätskonstanten von TMP und DMMP im untersuchten Temperaturbereich dieselbe Temperaturabhängigkeit auf.

$$m_{DK_{TMP}} = 0,028 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r der TMP-Umlagerung, bisher dargestellt durch

$$r = k(T) C_{Kat} (1-x) h(x) \quad (7.2-4)$$

wird im Folgenden durch

$$r = k^* (T, x) C_{Kat} (1-x) \quad (7.2-11)$$

beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k^* ist also nicht nur von der Temperatur, sondern auch via Dielektrizitätskonstante vom Umsatz abhängig.

In der Literatur (83) wird der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Dielektrizitätskonstanten DK oft durch die Beziehung

$$k^* = k_{DK=1}^* \exp \left(m_k \frac{DK - 1}{2DK + 1} \right) \quad (7.2-12)$$

beschrieben. Diese Korrelation ist in 3 Experimenten bei 60, 70 und 90 °C angewandt worden. Tabelle 7.2-12 zeigt den detaillierten Berechnungsvorgang zur Bestimmung von k^* nach Gleichung 7.2-12 aus den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und den thermischen Umsätzen.

Tab. 7.2-12 Bestimmung der k^* (DK)-Werte im System TMP/DMMP

Ex. A5, 70 °C isotherm, $C_{\text{Kat}} = 0,1588 \text{ Mol/Kg RM}$

Messpunkt	Reaktionsgeschwindigkeit r	Umsatz x_T	RG-Konst k^* (DK)	Dielektrizitätskonstante	
				DK (x)	$\frac{DK-1}{2DK+1}$
1	0,0766	0,0	0,4176	5,02	0,3636
2	0,0910	0,031	0,5118	5,3	0,3701
3	0,1070	0,067	0,6248	5,65	0,3780
4	0,1278	0,113	0,7847	6,0	0,3846
5	0,1559	0,116	0,9944	6,45	0,3921
6	0,1869	0,231	1,3237	7,05	0,4007
7	0,2204	0,308	1,7351	7,85	0,4102
8	0,2539	0,398	2,2980	8,70	0,4185
9	0,2827	0,50	3,08	9,8	0,4275
10	0,2913	0,61	4,069	11,1	0,4353
11	0,2715	0,717	5,2264	12,45	0,4421
12	0,2222	0,812	6,4328	13,8	0,4476
13	0,1597	0,883	7,4363	15,0	0,4516

Figur 7.2-8 liefert die interessierenden Größen $k_{\text{DK}=1}^*$ und m_k bei den betreffenden Temperaturen; sie sind in der nachstehenden Tabelle 7.2-13 aufgeführt.

Tabelle 7.2-13

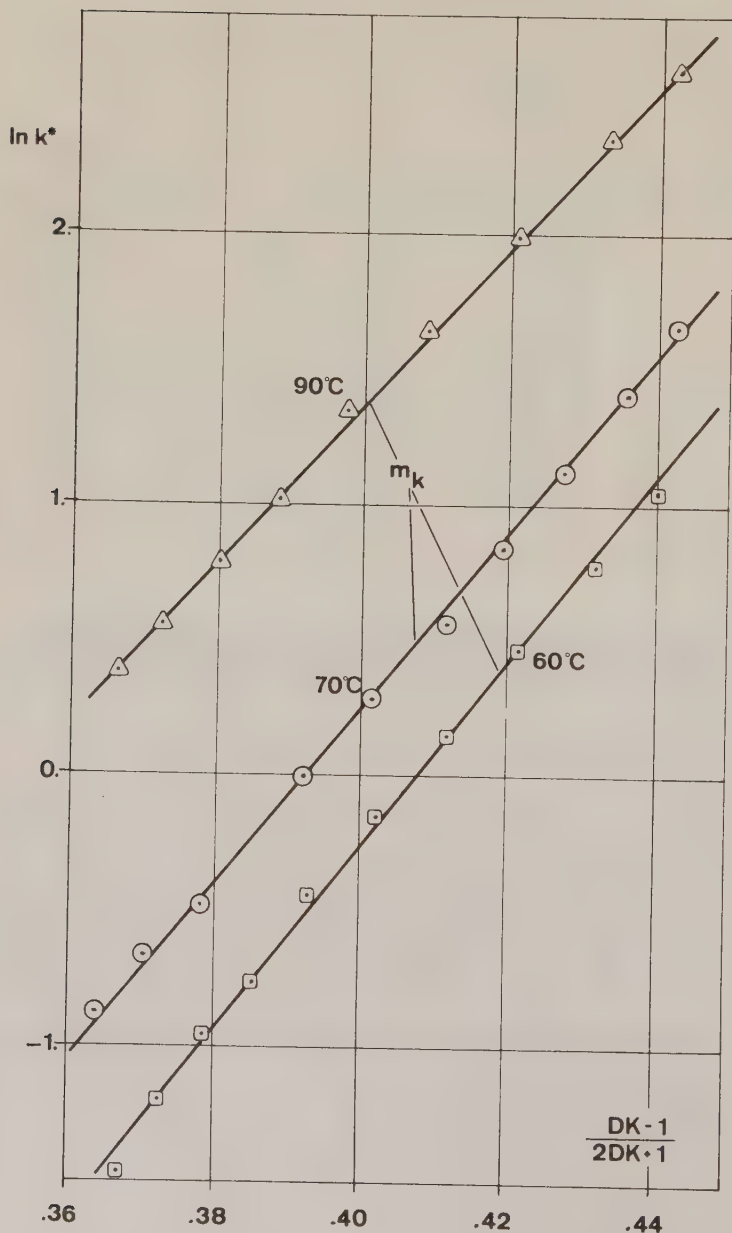
T_R	$k_{\text{DK}=1}^*$	m_k
60	1,11 10^{-6}	33,6
70	3,69 10^{-6}	32,1
90	3,57 10^{-5}	29,0

Daraus resultiert eine Aktivierungsenergie für $k_{\text{DK}=1}^*$ von

$$E_{k_{\text{DK}=1}^*} = 29,26 \text{ Kcal/Mol}$$

Fig. 7.2-8 TRIMETHYLPHOSPHIT-UMLAGERUNG

Abhängigkeit der RG-Konstanten k^* von der Dielektrizitätskonstanten DK im System TMP-DMMP, bei 60, 70 und 90 °C



Die Temperaturabhängigkeit von m_k wird durch eine lineare Beziehung mit der Steigung

$$m_{m_k} = 0,15 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

ausgedrückt.

Zusammenfassend wird das allgemeine mechanistische Zeitgesetz der TMP-Isomerisierung durch das Gleichungssystem (7.2-13) beschrieben.

Als Temperaturreferenzpunkt wurde 70 °C gewählt.

$$r(T, x) = k_{DK=1}^* \exp \left(m_k \frac{DK-1}{2DK+1} \right) C_{Kat} (1-x) \quad (7.2-13)$$

mit

$$k_{DK=1}^*(T) = k_{DK=1, T=70}^* \exp \left\{ \frac{E_{k_{DK=1}^*}}{R} \left(\frac{1}{273+70} - \frac{1}{273+T} \right) \right\}$$

$$DK(T, X) = DK_{TMP}(T) \exp \left(m_{DK} x \right)$$

$$DK_{TMP}(T) = DK_{TMP, T=70} + m_{DK_{TMP}} (T-70)$$

$$m_k(T) = m_{k, T=70} - m_{m_k} (T-70)$$

Anfangsbedingungen:

$k_{DK=1, T=70}^*$	3,69	10^{-6}	$DK_{TMP, T=70}$	5,05
$E_{k_{DK=1}^*}$	29,26	Kcal/Mol	m_{DK}	1,24
$m_{k, T=70}$	32,1		$m_{DK_{TMP}}$	0,028 $^\circ\text{C}^{-1}$
m_{m_k}	0,15	$^\circ\text{C}^{-1}$		

Mit diesem Modell sind isotherme und temperaturprogrammierte Reaktionsverläufe berechnet worden. Die simulierten Wärmeflusskurven wichen nur unwesentlich von den Messungen ab.

7.253 TMP-Isomerisierung in Lösungsmitteln

Wird die TMP-Isomerisierung verdünnt in Lösungsmitteln durchgeführt, so bleibt die Dielektrizitätskonstante DK während der Umlagerung praktisch konstant. Die Reaktion verläuft also nach einer einfachen Kinetik erster Ordnung. Dieser Sachverhalt ist anhand isothermer Experimente bei 80°C in 8 verschiedenen Lösungsmitteln überprüft (vergleiche Figur 7.2-9) und bestätigt worden (vergleiche Tabelle 7.2-14). Es gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = k^* C_{\text{Kat}} (1-x) = k' (1-x) \quad (7.2-14)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k' sind in der Tabelle 7.2-14 zusammengestellt.

Tabelle 7.2-14 TMP-Umlagerung in verschiedenen Lösungsmitteln bei 80 °C

Exp. Nr.	Lösungsmittel	DK-Wert (25°C)		$k'_{80\text{ °C}}$ Kg/h·Mol
		Lit. (84)	Exp.	
D 21	Diphenyläther	3,7	4,0	2,862
22	Acetophenon	17,4	17.	14,208
23	DMMP	21,4	20,6	17,443
24	Benzonitril	25,2	---	5,199
25	DMF	36,7	---	14,949
26	DMSO	48,9	46,3	27,344
27	Formamid	109.	---	23,159
28	N-Methyl-Formamid	182,4	---	10,489

Ansatz: 1 Mol TMP = 124,2 gr
 .098 Mol Methyljodid = 13,9 gr
 x Mol Lösungsmittel = 862,9 gr

Reaktionsmasse = 1000,0 gr

Die tabellierten Werte zeigen, dass offensichtlich kein einfacher Zusammenhang zwischen k' -Werten und der Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Lösungsmittel besteht. Bei der Komplexität der die Solvation bestimmenden Kräfte, ist es nicht verwunderlich, dass die Dielektrizitätskonstante als einziges Kriterium ungeeignet ist, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit wiederzugeben.

Fig. 7.2-9 ISOMERISIERUNG VON TRIMETHYLPHOSPHIT

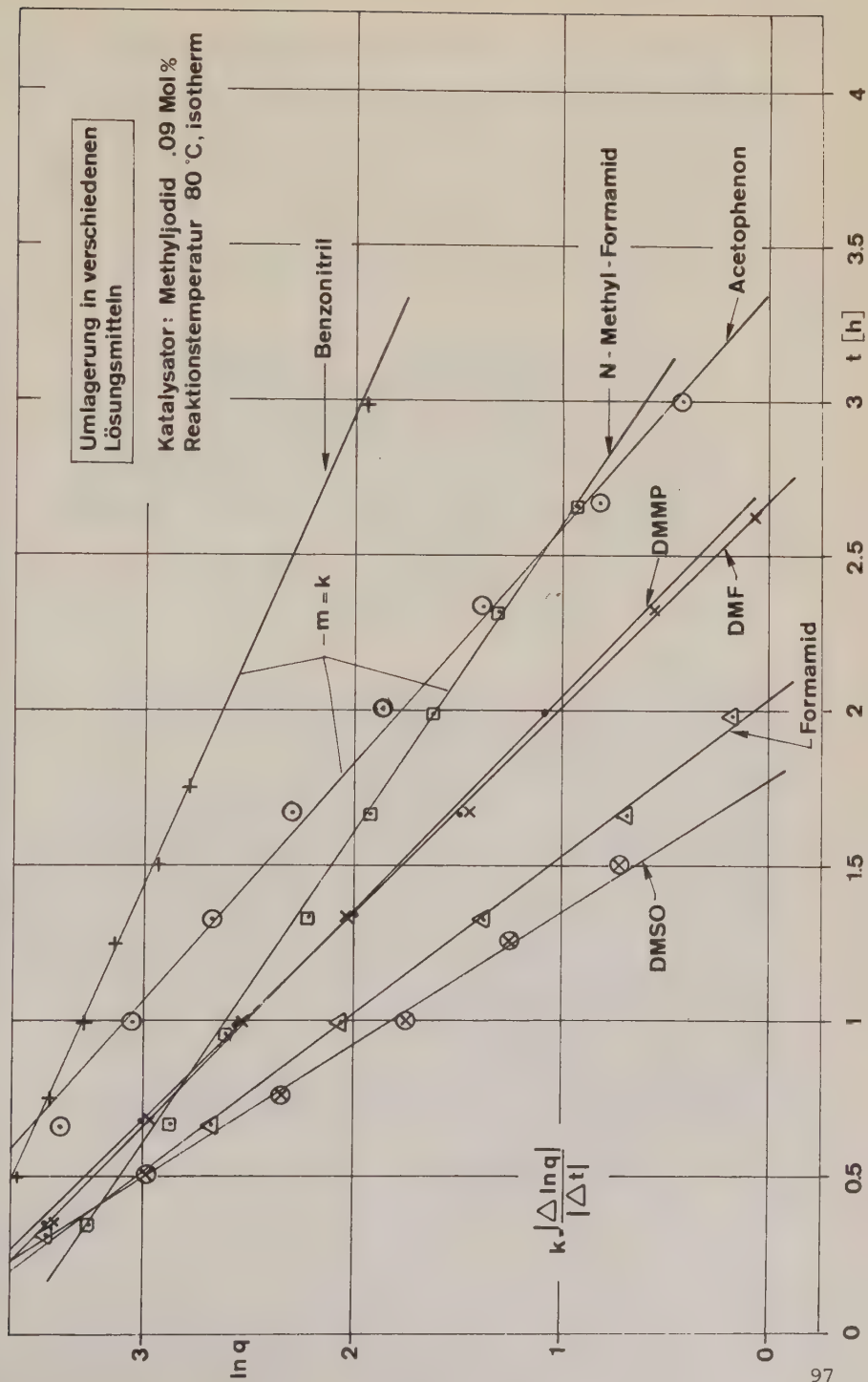


Fig. 7.2.9

7.26 Simulation des adiabatischen Reaktionsverlaufs

Energieausfälle und apparative Defekte technischer Reaktoren können zu einem "quasi" adiabatischen Reaktionsverlauf, dem sogenannten "Durchgehen" der Reaktion, führen. Dabei kann sich der Reaktorinhalt derart erhitzen, dass es einerseits -statt zu einem stabilisierenden Sieden- zu einem Ueberschäumen der Reaktionsmasse kommt, oder andererseits, dass ein Temperaturgebiet erreicht wird, bei dem die aus einer unerwünschten Zersetzungsreaktion entstehenden Gase den Kessel zum Bersten bringen.

Die thermischen Daten gestatten die Berechnung des adiabatischen Temperatur- und Druckanstieges für jeden beliebigen Reaktionsumsatz. Zur Abklärung des zeitlichen Verlaufes von Temperatur und Druck bedarf es jedoch zusätzlich den Kenntnis der kinetischen Grössen (84). Dadurch werden Prozess-Simulationen ermöglicht, die das Verhalten von Reaktionen unter solchen Bedingungen voraussagen, die dem Experiment nicht zugänglich sind.

Der Simulation des Durchgehens der TMP-Isomerisierung liegen folgende Beziehungen zu Grunde:

- Wärmebilanz:

$$\frac{dT}{dt} = r \frac{(-\Delta H) N_0}{m_R c_p} \quad (7.2-15)$$

$T(0) = T_0$ = Anfangstemperatur

c_p Spezifische Wärme
zur Vereinfachung im
Bereich von 50 bis 600 °C
als konstant angenommen

Für r gilt das mechanistische Zeitgesetz der TMP-Umlagerung (Gleichung 7.2-15), der Umsatz x wird dabei durch die Temperaturänderung

$$x = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \quad (7.2-16)$$

ausgedrückt. Der gesamte Temperaturanstieg berechnet sich wieder nach

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H) N_a}{m_R c_p}$$

- Für den Dampfdruck P gilt

$$P = (1-x) P_{O, TMP} + x P_{O, DMMP} \quad (7.2-18)$$

wobei für den Dampfdruck der reinen Komponente

$$P_O = \exp \left\{ \frac{L}{R T_S} \left(1 - \frac{T_S}{T} \right) \right\} \quad (7.2-19)$$

mit der Pictet-Troutonschen Beziehung

$\frac{L}{T_S} = 21,5 \text{ cal/}^\circ\text{C Mol}$

gesetzt wird.

$T_{S, TMP}$	Siedetemperatur von TMP = 111 °C
$T_{S, DMMP}$	Siedetemperatur von DMMP = 181 °C
L	Verdampfungsenergie

Die berechneten Temperatur- und Druckverläufe der TMP-Umlagerung bei adiabatischen Reaktionsbedingungen sind in der Figur 7.2-10 dargestellt. Die Simulation zeigt zwei unerwartete Effekte: die Zeitspanne vom Eintreten der Störung bis zum Durchgehen der Reaktion ist beträchtlich (70 Min bei einer Reaktionsstarttemperatur von 50 °C); der Uebergang vom kontrollierbaren zum unkontrollierbaren Reaktionsverlauf vollzieht sich sehr rasch (innerhalb von 4 bis 5 Minuten). Der dabei entstehende Dampfdruck des Gemisches bringt mit Sicherheit hingegen alle gewöhnlichen Reaktionsgefäße zum Bersten.

Die TMP-Isomerisierung ist aber trotz der katastrophalen Auswirkungen, die beim Durchgehen eintreten können, leicht zu kontrollieren. Voraussetzung dazu ist die rechtzeitige Desaktivierung des Katalysators durch die Zugabe des Inhibitors Triäthylamin. Die Isomerisierung und somit auch die Wärmeentwicklung brechen augenblicklich ab.

Zusammenfassend:

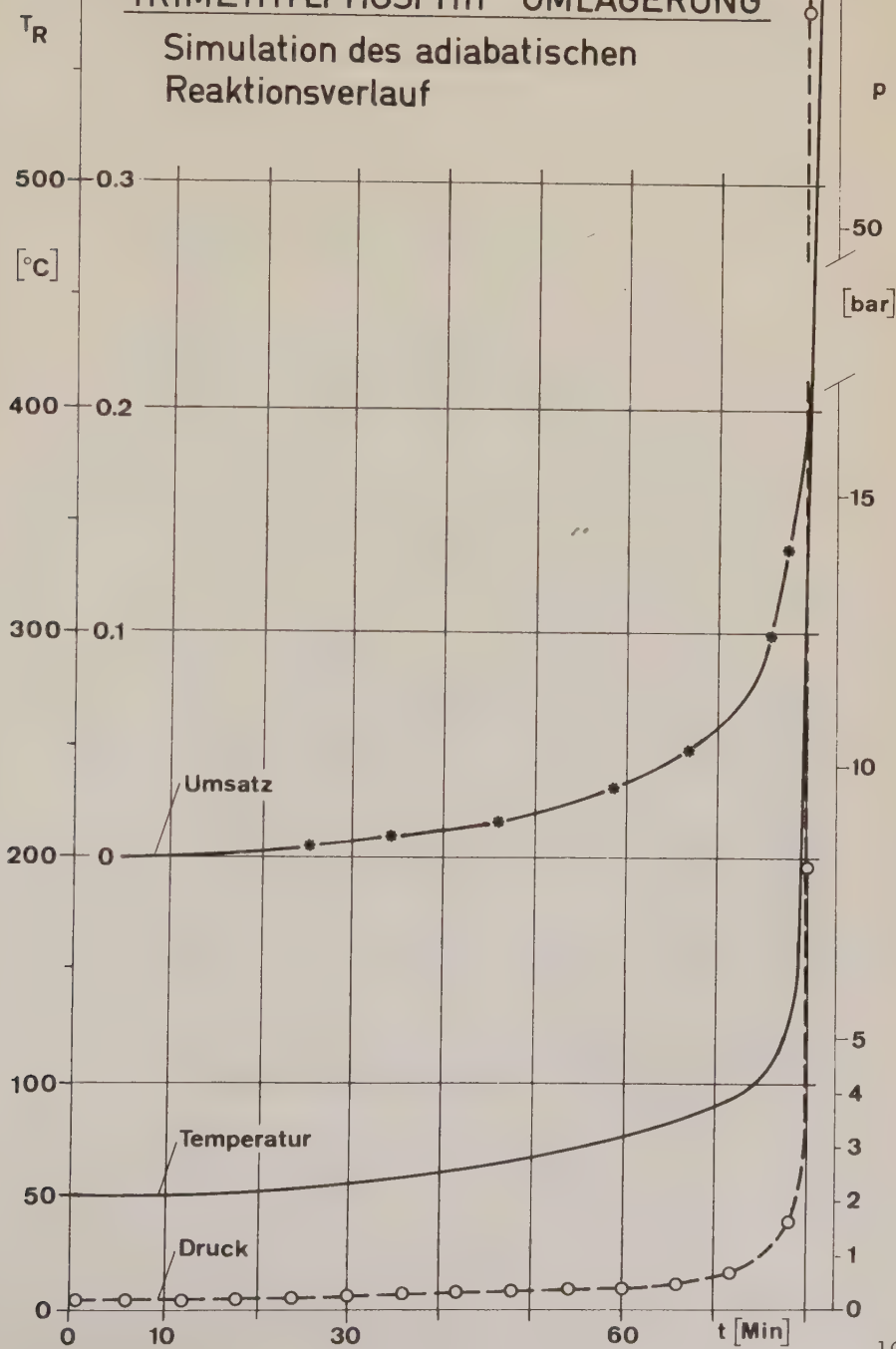
Die Methyljodid-katalysierte Umlagerung von TMP

- lässt sich katalytisch initialisieren und durch Inhibition stoppen (7.23),
- ist stark exotherm (7.24),
- folgt in konzentriertem Ansatz einer komplizierten Kinetik (7.25) (wird beschleunigt mit zunehmender Polarität des Reaktionsgemisches 7.252),
- folgt bei niedrigerer Konzentration (in Lösungsmitteln) dem Zeitgesetz erster Ordnung (7.23)
- und nimmt beim "Durchgehen" der Reaktion im abgeschlossenen System einen gefährlichen Verlauf ein.

Fig. 7.2 -10

TRIMETHYLPHOSPHIT - UMLAGERUNG

Simulation des adiabatischen
Reaktionsverlauf



8. Diskussion

Fig. 8 zeigt die Methyljodid-katalysierte TMP-Isomerisierung: oben, die mit klassischen Mitteln (Titration) bestimmte Umsatzkurve unten, die im Wärmeflusskalorimeter erhaltene Geschwindigkeitskurve. Letztere zeigt die eigenartige Kinetik dieser Reaktion viel deutlicher als die Umsatzkurve. Durch Integration der Geschwindigkeitskurve erhält man mit grosser Genauigkeit die Umsatzkurve, während bei der Differentiation der Umsatzkurve viel an Genauigkeit eingebüsst wird, so dass aus Umsatzkurven keine sehr zuverlässigen Geschwindigkeitskurven zu gewinnen sind.

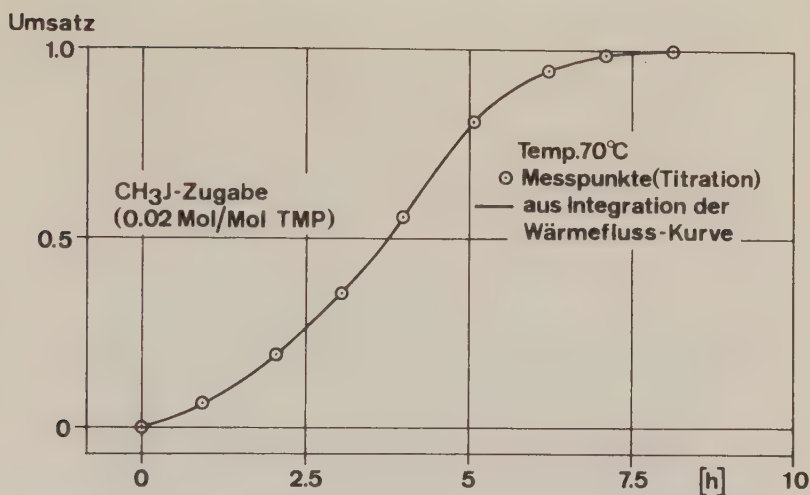
Beim Vergleich mit den übrigen kalorimetrischen Methoden liegen die Vorteile der präparativen Wärmeflusskalorimetrie in der vielseitigen Anwendbarkeit auf exotherme oder endotherme Reaktionen und der kurzen und bequemen Auswertung. Es sind dies im Einzelnen:

- Die Untersuchung von technischen, konzentrierten Reaktionssystemen unter betriebsnahen Bedingungen;
- Wirklichkeitsnahes Oberflächen-Volumenverhältnis der untersuchten Reaktionsmasse;
- Möglichkeit der isothermen, temperaturprogrammierten und adiabatischen Versuchsführung mit ein- und derselben Apparatur;
- Externe Eingriffe in den Reaktionsablauf:
 - Zudosieren von gasförmigen, festen und flüssigen Reagenzien gemäss linearen, nicht linearen oder wärmeleistungskontrollierten Dosierungsprogrammen,
 - Destillatives Entfernen von Reagenzien,
 - Entnahme von Proben zur gleichzeitigen analytischen Umsatzbestimmung;
- Bestimmung der Formalkinetik durch wenige isotherme und temperaturprogrammierte Experimente (für einfache Reaktionen);
- Unterscheidung und Auftrennung von Parallel-Reaktionen bei der Wahl geeigneter Temperaturprogramme;
- Visuelle Beobachtung des Reaktionsablaufes (Phasen-, Modifikations-, Farb- und Viskositätsänderungen der Reaktionsmasse);
- Die Rühreffekte in heterogenen Systemen können studiert werden. Die Durchmischung der Reaktionsmasse ist beliebig einstellbar.

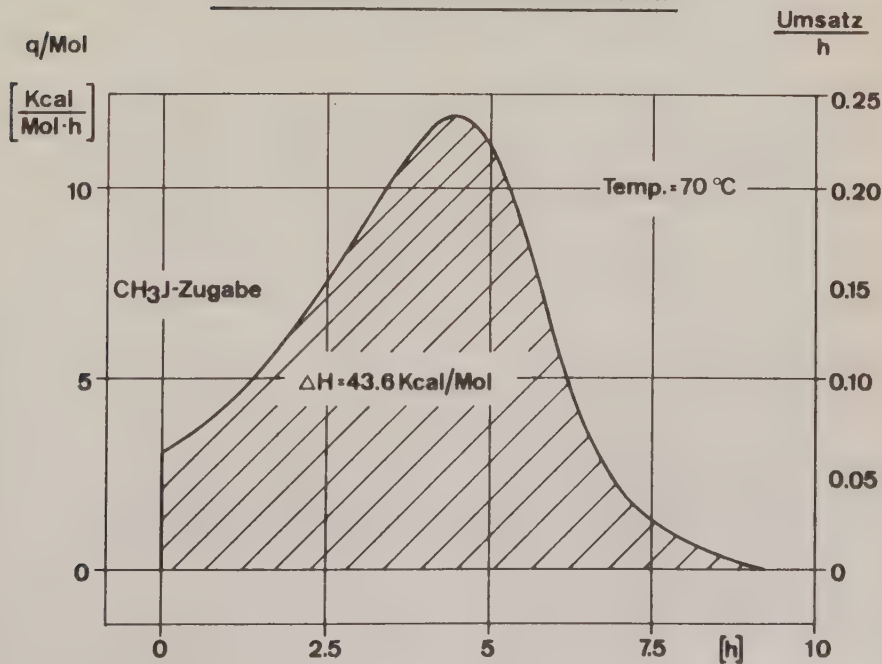
Nebst diesen Vorteilen ist das präparative Wärmeflusskalorimeter in seiner gegenwärtigen Ausführungsform noch in folgenden Beziehungen ausbaufähig:

- Grösse des Probenvolumens -in der beschriebenen Apparatur werden 0,8 bis 2 Liter Substanz untersucht;
- Thermische Trägheit des Systems - die Zeitkonstante beträgt ca. 1 Min (siehe Anhang A 3.31);
- Begrenzter Wärmefluss - die Erfassungsgrenze liegt bei 1 Kcal/h, der maximale Wärmefluss (Arbeitstemperatur ca. 100 °C) beträgt ca. 500 Kcal/h;
- Grenzen des zulässigen Arbeitsdruckes -max. 5 Atü- und der Temperatur- max. 220 °C.

Umsatz-Kurve (isotherm)



Wärmeﬂuss-Kurve (isotherm)



9. Zusammenfassung

Ein präparatives Wärmeflusskalorimeter wird erstmals vorgestellt. Dieses Instrument erlaubt, simultan thermische und kinetische Grössen chemischer Reaktionen in konzentrierten heterogenen und homogenen Systemen zu messen.

Die Eichung der Apparatur mit Hilfe von elektrischer Energie ist beschrieben und die Apparatekonstanten werden bestimmt. Die Auswertungsmethoden (z.T. aus der Literatur übernommen) werden problemspezifisch vorgelegt.

Anhand der im Schriftum genau beschriebenen Acetanhydrid-Hydrolyse wird das korrekte Funktionieren des Messsystems überprüft und neu der Einfluss der Essigsäurekonzentration auf die Kinetik der Hydrolyse und die thermischen Grössen untersucht.

Die Kinetik der homogenen Methyljodid-katalysierten Trimethylphosphit-Umlagerung wird in Reaktionslösung, sowie in Lösungsmitteln untersucht. Ein formalkinetisches und ein mechanistisches Modell, die beide den Reaktionsablauf mit guter Genauigkeit beschreiben, ermöglichen die Simulation der Isomerisierung unter experimentell nicht zugänglichen Bedingungen.

A 3.2 Kaskadenregler, Funktionsprinzip

Im Blockschema, Fig. A 3-1 ist die verwendete Kaskadenregelung dargestellt. Um einen Regelungsvorgang auszulösen, muss bei einem Regler mit P-Regler-Charakter eine Regelabweichung (Differenz zwischen Soll- und Ist-Wert) vorliegen. Ziel bei der Auslegung solcher Systeme ist, die bleibende Regelabweichung so klein wie möglich zu halten.

Der Kaskadenregler ist aus einem Führungsregler FR und einem Hilfsregler HR aufgebaut (beide Typen sind Proportional-Regler). Der Führungsregler (FR) erhält als Eingangsgrösse die Regelabweichung X_R , d.h. $(T_R - T_S)$ von der Regelstrecke. Diese Regelabweichung wird im Führungsregler verstärkt und verlässt diesen als Ausgangsgrösse Y_R . Y_R , summiert mit der Konstanten C, ergibt den neuen Sollwert W des folgenden Hilfsreglers (HR). Die Regelgrösse T_M wird dem untergeordneten Hilfsregler (HR) zugeführt und dort mit der Grösse W verglichen. Die Ausgangsgrösse des Hilfsreglers (HR) wird nach entsprechender Umwandlung und Verstärkung zur Stellgrösse Y_M . Das Vorzeichen von Y_M entscheidet welches Regelventil (RV) und der Wert von Y_M wie oft pro Zeiteinheit das betreffende Regelventil geöffnet wird. Die Manteltemperatur wird dadurch so verändert, dass jede Störung der Reaktortemperatur (verursacht durch eine exo- oder endotherme Reaktion, oder durch Einschalten der Eichheizung (Quellenterm)) durch ein Zu- oder Abfliessen von Wärme zum Verschwinden gebracht wird.

Man erhält also folgende Regelgleichungen:

$$Y_R = -k_R (T_R - T_S)$$

$$W = Y_R + C$$

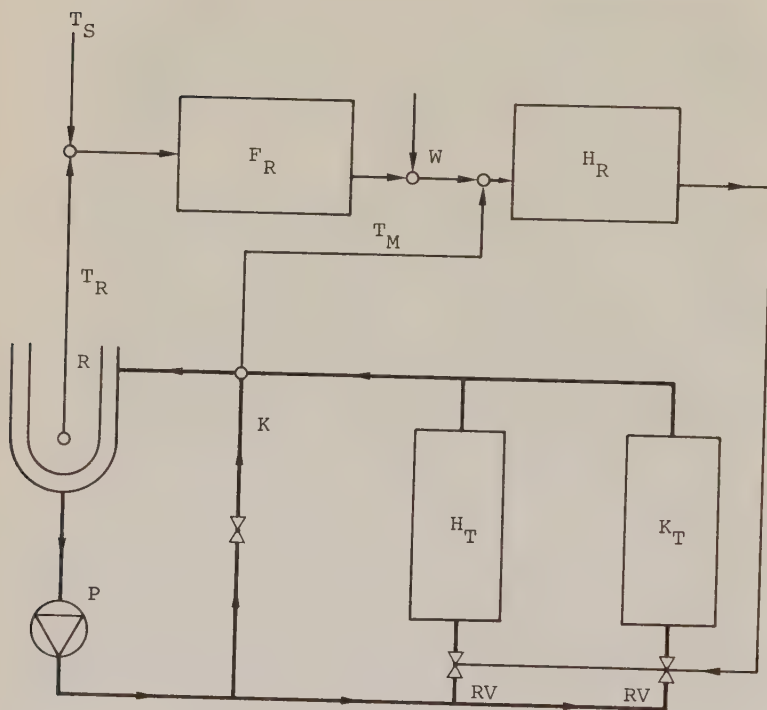
$$Y_M = -k_M (T_M - W)$$

Die an die Regelstrecke gestellten Charakteristiken sind:

- Führungsregelstrecke dynamisch langsam (träge)
- Folgeregelstrecke schnell

k_M und k_R sind die eigentlichen Regelparameter.
Erst deren sachgerechte Wahl und Einstellung ermöglichen eine optimale Regelgüte.

Fig. A.3-1 Blockscha der Kaskaden-Regelung



FR	Führungsregler
HR	Hilfsregler
K	Kurzschluss des Oelkreislaufs
KT	Tank mit kaltem Oel
HT	Tank mit heissem Oel
T_M	Mantel-Temperatur
T_R	Reaktor-Temperatur
T_S	Sollwert-Temperatur
P	Pumpe, Oelkreislauf
RV	Regelventil

A 3.3 Geräte-Konstanten

A 3.31 Zeitkonstante des Messsystems

Zur Abklärung der Dynamik des Messsystems wurde im Reaktor (Probenraum) konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt. Durch Einschalten einer konstanten elektrischen Leistung von 72 Watt in der Eichheizung wurde im Probenraum eine exotherme Reaktion simuliert. Die hierbei erzeugte Temperaturdifferenz zwischen der Reaktor- und der Manteltemperatur ($T_R - T_M$) wird registriert und der Wärmefluss berechnet.

In der Figur A 3-2 ist der Einstellvorgang bei optimaler Reglereinstellung festgehalten.

Benutzt wurde:

96 %-ige Schwefelsäure, Dichte (d_4^{20}): 1,84, spezifische Wärme: 0,348 Kcal/°C Kg bei 20 °C.

Die Versuche wurden mit 1; 1,4; 1,8 Liter bei 50 °C durchgeführt.

In der Tabelle A 3-1 sind die Zeitkonstanten τ und deren Vielfache dargestellt.

Tabelle A 3-1 Zeit-Konstanten des Präparativen-Wärmeflusskalorimeters

Zeitkonstante	Wärmefluss in % Endwert	Zeitkonstante τ Min					
		1 lt		1,4 lt		1,8 lt	
		Exp	Theorie	Exp	Theorie	Exp	Theorie
τ	63,2%	1,1	1,1	1,24	1,24	1,52	1,52
2 τ	86,4	1,78	2,2	2,14	2,48	2,47	3,04
4 τ	98,2	2,55	4,4	3,16	4,96	3,54	6,08

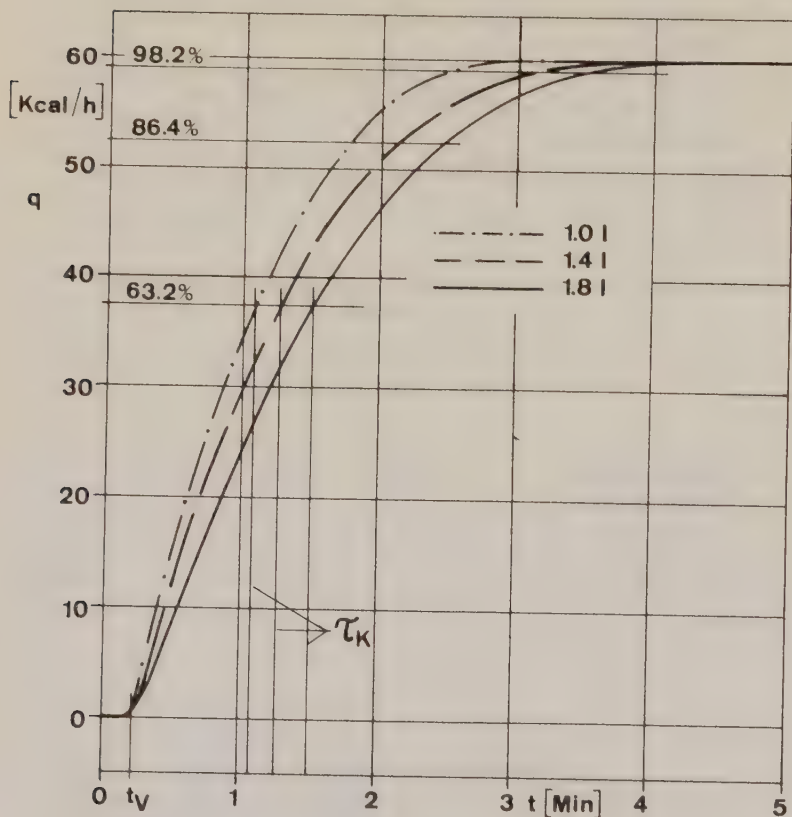
Die theoretische Einschwingzeit (System 1. Ordnung, Exponentialfunktion) des Systems beträgt also bei 50 °C und einem Füllgrad von 1,8 lt für "nieder" viskose Flüssigkeiten ca. 6 Min. Das bedeutet, dass die Wärmeflusskurve erst ab 6 Min. kinetisch ausgewertet werden darf.

Fig. A3-2 EINSCHWINGVORGANG DES KALORIMETERS

bei konstanter Eichleistung $T_R = 50^\circ \text{C}$

Zeitkonstante τ_K des Kalorimeters

$t_V = \text{Verzugszeit} = 12 \text{ s}$



A 3.32 Reproduzierbarkeit des Eichfaktors in 1 Lt Schwefelsäure

Tab. A 3-2

Eichung Nr.	Eichfaktor $F_{20^{\circ}\text{C}}$ Watt/mm	Eichung Nr.	Eichfaktor $F_{40^{\circ}\text{C}}$ Watt/mm
1	1,0178	2	1,0178
3	0,9942	4	1,0059
5	0,9942	7	1,0142
6	0,9847	9	1,0142
8	0,9919	12	1,0219

Der Mittelwert und die Standardabweichung der Eichfaktoren F betragen

$$F_{20^{\circ}} = 0,995 \pm 0,011 \text{ Watt/mm}$$

bzw.

$$F_{40^{\circ}} = 1,014 \pm 0,005 \text{ Watt/mm}$$

Die relativen Fehler bezogen auf die Mittelwerte betragen

$$\begin{aligned} \varepsilon_{20^{\circ}} &= 1,1 \% \\ \varepsilon_{40^{\circ}} &= 0,6 \% \end{aligned}$$

Der Quotient aus der Eichleistung q_E und dem Eichsignal in mm ergibt den Eichfaktor F [Watt/mm]. Der relative Fehler in der Tabelle A 3-2 gilt nur für flüssige und gerührte Systeme niederer Viskosität. Bei höherer Viskosität nimmt der Fehler zu.

A 3.33 Wärmedurchgangskoeffizient k_A (T, Rührerdrehzahl)

Die Wärmedurchgangszahl k_A ist mit Hilfe von Eichungen bei bekannter Wärmeaustauschfläche F_A direkt bestimmbar, wie aus der Gleichung zu ersehen ist

$$q_F = k_A F_A \Delta T \quad (3-1)$$

Da andererseits unter isothermen Bedingungen der Wärmefluss durch das Messsystem q_F gleich der Eichleistung q_E ist, gilt

$$q_F = q_E$$

und somit

$$k_A F_A \Delta T = U I \quad (A3-1)$$

I	elektrischer Strom	(Ampère)
U	elektrische Spannung	(Volt)
T	Messgrösse	(°C)
F_A	benetzte Austauschfläche	(m ²)

Aus der Gleichung A3-1 lässt sich die Wärmedurchgangszahl k_A einfach bestimmen

$$k_A = \frac{U I 0,86}{F_A \Delta T} \quad (A 3-2)$$

$$k_A = \text{Kcal.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{°C}^{-1}$$

Die experimentell bestimmten k_A -Werte sind in der Tabelle A 3-4 zusammengefasst

Tabelle A 3-4

Rührdreh- zahl Min ⁻¹	Wärmedurchgangszahl k_A		
	40 °C	90 °C	140 °C
100	95,6	112,1	118,2
200	110,3	130,5	135,5
300	112,5	134,7	140,1

A 3.34 Wasserwert des Reaktors

Die sprunghafte Änderung beim Ein- und Ausschalten des Aufheizprogrammes (vergl. auch Fig. 3-4 und Abschnitt 3.2, bzw. 6-1) enthält die spezifische Wärme $c_{p,R}$ der Reaktionsmasse m_R und den Wasserwert WW des Reaktors. Dabei gilt folgende Beziehung:

$$q_A = (m_R \cdot c_{p,R} + WW) \cdot \dot{T} \quad (6-4)$$

nach WW aufgelöst

$$WW = \frac{q_A}{\dot{T}} - m_R \cdot c_{p,R} \quad (A 3-3)$$

m_R Reaktionsmasse (Kg)

$c_{p,R}$ spezifische Wärme der Reaktionsmasse (Kcal/°C Kg)

$\dot{T}$ Aufheizprogramm (°C/h)

Die experimentelle Bestimmung des Wasserwertes wurde mit 1 Lt Schwefelsäure à 96% bei 50 °C durchgeführt. Die Messergebnisse sind in der Tabelle A 3-5 zusammengestellt

Tab. A 3-5 Bestimmung des Wasserwertes w des präparativen Wärmeﬂuss-Kalorimeters (PWFK)

No	$q_{A/T}^*$ Kcal/°C.h	WW Kcal/°C	No	$q_{A/T}^*$	WW
1	0,737	0,097	8	0,817	0,176
2	0,727	0,087	9	0,794	0,153
3	0,772	0,132	10	0,782	0,141
4	0,772	0,132	11	0,782	0,141
5	0,779	0,159	12	0,771	0,130
6	0,779	0,159	13	0,792	0,151
7	0,81	0,169			

$$c_p \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,368 \text{ Kcal/}^\circ\text{C Kg}$$

(Land. Börnst. EG III_c 2283)

Aus 13 Messungen errechnete sich ein mittlerer Wasserwert WW von

$$\text{WW} = 0,141 \pm 0,0258 \text{ Kcal/}^\circ\text{C}$$

der mit einem relativen Fehler = $\pm 18 \%$ behaftet ist.

Gleiche Versuche mit Wasser als Testsubstanz ergaben keine reproduzierbaren Werte, da selbst unter 2 bar Stickstoffüberdruck im Kalorimeter eine wohl geringe aber stetige, scheinbar nur ungenügend reproduzierbare Verdampfung mit nachträglicher Kondensation abläuft.

A 7.11 Verwendete Reagenzien

Salzsäure HCl 0,1N Titrisol (Merck) und dest. Wasser

Acetanhydrid und Essigsäure wurden vor Gebrauch destilliert und durch eine Molekularsiebkolonne gereinigt ().

Tabelle A 7.1-1 Physikalische Daten der Essigsäure und des Acetanhydrids

	Essigsäure	Acetanhydrid
Mol Gew.	60,05	102,09
Siedepunkt	116-118 °C	140,0 °C
Schmelzpunkt	15,5-16,5 °C	- 73,0 °C
Spez. Gew. (d_4^{20})	1,049	1,08
Titer	99,5 %	97,17 % 2,43 % Essigsr.

A 7.12 Temperaturprogrammierte Reaktionsführung

Die Messzelle wurde mit 0,1N HCl und mit der Hälfte der vorschrittmässigen Essigsäuremenge (siehe Tab. 7.1-1) geladen und auf die Anfangstemperatur von 5 bzw. 0°C gebracht. Nach der Eichung wurde das Solltemperaturprogramm von 0,283 °C/Min, bzw. 17,2 °C/h angefahren. Nach der Einregelungsphase wurde bei 7,8 °C die auf gleiche Temperatur gebrachte Anhydrid-Essigsäurelösung in einem Guss eingetragen. Nach Erreichen von 45 °C wurde das Aufheizungsprogramm gestoppt (Reaktionsende).

A 7.21 Reagenzien

- Trimethylphosphit, TMP

TMP ist eine klare, farblose Flüssigkeit von starkem, penetrantem Geruch. Sie ist leicht löslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln wie z.B. Aceton, Aethanol, Methanol, Diaethylaether, Benzol, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan Mineralölen u.a.m. TMP reagiert mit Wasser. Die Hydrolyse verläuft im sauren Medium sehr viel schneller als im basischen.

- Dimethylmethanphosphonat, DMMP

DMMP ist ebenfalls eine klare farblose Flüssigkeit. Im Gegensatz zum TMP ist sie in reinem Zustand geruchlos. Bereits geringe Spuren TMP prägen dem DMMP den charakteristischen Geruch von TMP auf.

Tabelle A 7.2-1

- Physikalische Daten

	TMP	DMMP
Phosphor-Gehalt Mol.-Gewicht	29,97 % 124,1	29,97% 124,1
Siedepunkt Schmelzpunkt	111 + 1 °C <-78 °C	181 °C -
Brechungsindex n 25/D	1,404	-
Spez. Gewicht 25 °C/15,5 °C Korrekturfaktor	1,045 gr/ccm 0,0012 /°C	1,15 -
Spezifische Wärme c _p	0,39 kcal/°C.Kg	.49
Viskosität 20 °C 100 °C	0,56 cP 0,3 cP	-
Flammpunkt offen	54,4 °C	-
Dampfdruck	10 mm Hg 12°C 100 mm 55°C 1000 mm 120°C	-

Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden jeweils frisch durch eine 10-Boden-Kolonne destilliert und analysiert.

A 7.22 Analytik

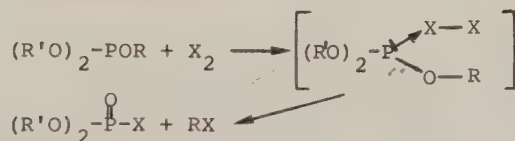
Titration mit Halogen

Trialkylphosphite können unter Sauerstoffausschluss mit Halogen titriert werden. Dabei wird der 3-wertige Phosphor zu 5-wertigem oxydiert. Als Oxydationsmittel wird methanolisches J_2 oder Br_2 in KJ- bzw. KBr-Lösung verwendet.

Alkylphosphit



Trialkylphosphit + J_2



Gaschromatographie

Beim Einsatz einer Wärmeleitfähigkeits-Messzelle als Detektor werden nebst den Hauptkomponenten gleichzeitig auch alle Verunreinigungen erfasst. (Analysevorschrift siehe (70)). Die entsprechenden Retentionszeiten sind in der Tabelle A 7.2-2 zusammengestellt.

Tab. A 7.2-2 Retentionszeiten

Etofat 60-25, Gaschrom Q, 80-10 mesh,
10 % Beladung

Substanz		Retentionszeit (rel.)
Trimethyl-Phosphit	TMP	1,000
Triethylamine	TEA	0,255
Methanol		0,327
Benzol		0,510
Dimethyl-Phosphit	DMP	3,28
Dimethyl-Methan-Phosphonat	DMMP	4,02
Trimethyl-Phosphat	TMPO	4,49

IR-Spektroskopie (71,72)

Die bei der Oxidation des 3-wertigem zu 5-wertigem Phosphor gebildete $P = O$ Bindung kann, wie G. Asknes und D. Asknes (71,72) gezeigt haben, IR-spektroskopisch bestimmt werden. Die intensive $P = O$ -Bande (Streck-schwingung) tritt je nach Art der Substituenten cm^{-1} auf. Dreiwertige Phosphorverbindungen dagegen absorbieren in diesem Gebiet nur sehr schwach. Für verdünnte Lösungen in Acetonitril (Konz. $< 10^{-1} \text{ Mol/l}$) ist das Beer' Lambert'sche Gesetz gültig.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) Regenass, W: "Approximate Kinetic Models on the Basis of Heat - Flow Measurements", Firmenschrift: Pharma-Symposium, Ciba-Geigy, 16.9.1968
- 2) Regenass, W: "Wärmefluss-Kalorimetrie", Firmenschrift 15.11.1971
- 3) Regenass, W: "Bench scale Heat Flow Calorimetry" in "Ciba-Geigy Dyestuffs Division, Group Company Meeting of Production Managers", June 15-17, 1971, Basle
- 4) Guggenheim, E.A: Philos. Mag 2, 538 (1926)
- 5) Jakuszcwski, P. et M. Lazniewski: Bull. acad. polon. Sci. Sér. Sci. Chim., géol. et géograph. 7, 169-75 C (1959)
- 6) ibid 7, 307-311 (1959)
- 7) Becker, F. und F. Spalink: Z. physik. Chemie, N.F. 26, 1 (1960)
- 8) Spalink, F: Diss. Saarbrücken (1962)
- 9) Lueck, C.H., L.F. Beste and H.K. Hall, Jr: J. Physic. Chem. 67, 972 (1963)
- 10) Cohen, W.C. and J.L. Spencer: Chem. Eng. Progr. 58, 40 (1962)
- 11) Wyatt, L.A.H: J. Chem. Soc. (London) 1960, 2299
- 12) Becker, F. und W. Walisch: Z. physik. Chem. NF 46, 279 (1965)
- 13) Buzzell, A. and J.M. Sturtevant: J. Am. Chem. Soc. 73, 2454 (1951)
- 14) Calvet, E. u. H. Prat: Microcalorimetrie, applications physico-chimiques et biologiques, Masson, Ed. Masson, Paris 1956

 ibid: Recent Progress in Microcalorimetry, Pergamon Press, Oxford 1963

Setaram, Lyon France: "Micro-Calorimeter E. Calvet", Firmenschrift

- 15) Benzinger, T.H. and Ch. Kitzinger: "Microcalorimetry, New Methods and Objectives in: "Temperature, its Measurement and Control, ed.: American Inst. of Physics, Vol 3, Chap. 5, Reinhold Publ. Corp. New York 1963
- 16) Schultze, D: "Differentialthermoanalyse, Verlag Chemie (1969)
- 17) Tian, A.: Bull, Soc. chim, France 33 (4), 427 (1923)
- 18) Tian, A.: J. Chim. Physique 30, 665 (1933)
- 19) Calvet, E: Bull. Soc. chim. France 1965, 2139
- 20) Borchardt, H.J. and F. Daniels: J. Am. Chem. Soc. 79, 41, (1957)
- 21) Padmanabhan, V.M., S.C. Saraiya and A.K. Sundaram: J. inorg. nuclear Chem. 12, 356-359 (1960)
- 22) Kissinger, H.E.: Anal. Chem. 29, 1702 (1957)
- 23) Derge, K. and R. Schneider: Chem Ztg. 94, 718 (1970)
- 24) Perron, W: in Thermal Analysis, Iroc. 3rd Int. Conf. Thermal Anal., Davos 1971, Ed. H.G. Wiedemann, Vol 1, S. 35
- 25) Baumgartner, P. et P. Duhaut: Bull, Soc. chim. France 1960, 1187
- 26) Wiedemann, H.G.: Chem. Ing. Techn. 36, 1105 (1964)
- 27) Ayres, W.M. and E.M. Bens: Analyt. Chem. 33, 568 (1961)
- 28) Wendtlandt, W.W.: Anal. Chim. Acta 27, 309 (1962)
- 29) Chiu, J.: J. Polymer Sci. Part C 8 1965, 27-40
- 30) Pannetier, G., J.M. Bregeault u. G. Djega-Madriadasson: C.P. hebd. Séanas Acad. Sci. 258, 2832 (1964)
- 31) Barrall, S.E.M., R.S. Porter and J.F. Johnson, Analyt. Chem. 36, 2316-18 (1964)
- 32) Mettler, Thermal Techn. Serv., Techn. Bull T-107
- 33) Giovanoli, R. und H.G. Wiedemann: Helv. Chim. Acta 51, 1134 (1968)
- 34) Gantois, M.A. Pianelli et R. Faivre: C.R. hebd. Sances Acad. Sci. 260, 3643 (1965)
- 35) Walisch, W. und F.E. Becker: Z. phys. Chem N.F. 36, 97-102 (1963)

- 36) Walisch, W. und F.E. Becker: Z. phys. Chem. N.F. 46, 268 (1965)
- 37) Becker, F. und A. Maelicke: Z. phys. Chem. N.F. 55, 280-295 (1967)
- 38) Watson, E.S., M.J.O. Neill, J. Justin and N. Brenner: Analyt. Chem. 36, 1233 (1964)
- 39) O'Neill, M.J.: Analyt. Chem. 36, 1238 (1964)
- 40) Gray, A.P.: in Analytical Calorimetry ed. R.S. Porter and J.F. Johnson, Plenum Press. New York (1968), S. 209-218)
- 41) Perkin-Elmer: Thermal Analysis Newsletter, Nr. 4
- 42) Rogers, R.N. and E.D. Morris Jr. Anal. Chem. 38, 412 (1966)
- 43) Uricheck, M.J.: Instr. News. 17 (2) 1,10 (1966)
- 44) Sammons, G.D. in Analytical Calorimetry, Ed. R.S. Porter and K.F. Johnson, Plenum Press, New York (1968), S. 305-311
- 45) Olafsson, R.G. and A.M. Byran: Chem. Commun. 1968, 1473
- 46) Ellerstein, S.M: in Analytical Calorimetry, siehe (44), Seite 276-87
- 47) Duswalt, A.A.: in Analytical Calorimetry, siehe (44), Seite 313-317
- 48) Dorko, E.A., R.S. Hughes and C.R. Dows: Anal. Chem. 42, 253 (1970)
- 49) Rogers, R.N. and L.C. Smith; Thermochim. Acta 1, 1-9 (1970)
- 50) Thomas, J.M. and T.A. Clarke: J. Chem. Soc. (A) 1968, 457-460
- 51) Clarke, T.A., E.L. Evans, K.G. Robbins and J.M. Thomas: Chem. Commun (D) 6, 266-67 (1967)
- 52) Gibson, E.K. Jr. Thermochim. Acta 5, 243-255 (1973)
- 53) Jüntgen, H. und K.H. von Heck: Fortschr. Chem. Forsch, 13, 601 (1970)
- 54) Becker, F.: Chem. Ing.-Techn. 40, 933 (1968)
- 55) Schwetlick, K: "Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", DVW, Berlin 1971
- 56) Frost A.A., R. Pearson, "Kinetik und Mechanismen homogener chem. Reaktionen, "Verlag Chemie Weinheim D, (1964)

- 57) NLPE-Nonlinear Parameter Estimation and Programming
IBM-Programm Nr. 360 D-13.6.003
- 58) CSMP Continous System Modeling Programm III
IBM-Programm Nr. 5734-X59
- 59) Gautschi, W.: "Das Wärmeübertragungsverhalten
des Präparativen Wärmeflusskalorimeters",
Firmenschrift, Ciba-Geigy, 5.9.1972
- 60) Gautschi, W.: "Die Dynamik des Präparativen Wärme-
flusskalorimeters", Firmenschrift,
5.12.72
- 61) Kilckpatrick, M. Jr.: J. Am. Chem. Soc 50, 2891
(1928)
- 62) Gold, V. and J. Hilton: J. chem. Soc. (London)
(1955), 838
- 63) Becker, F. und H. Hoffmann: Z. Phys. Chem. 50,
162-182 (1966)
- 64) Smith, Th. L: J. Phys. Chem. 59, 385 (1955)
- 65) Cohn, J.B., G.B. Kistiakowsky, R.M. Roberts and
C.A. Smith: J. Am. Chem. Soc. 64,
1747 (1942)
- 66) Lees, E.B. and B. Saville: J. Chem. Soc. 1958, 2262
- 67) Bunton, C.A., N.A. Fuller, S.G. Perry and V.J. Shines:
J. Chem Soc. 1963, 2918
- 68) Butler, A.R. and V. Gold: J. Chem. Soc. (London) 1961,
2305
- 69) Mc Combie, H., B.C. Saunders and J.J. Stacey:
J. Chem. Soc. 1945, 921
- 70) Ciba, Basel, Analyt. Abtlg. E-179/1, Prod.-Nr. 8333
(1:9.69)
- 71) Aksnes, G. and D. Aksnes: Acta chem. Scan 18, 38
(1964)
- 72) Aksnes, G. and D. Aksnes: Acta chem. Scand 19, 898
(1965)
- 73) Michaelis, A. und R. Kaehen: Ber. 31, 1048 (1898)
- 74) Arbusov, A.E: J. Russ. Phys. Chem. Soc. 38, 687
(1906)
- 75) Hooker, Chem. Corp., Bull 81, May 1962.
- 76) Kirby, A.J. and S.G. Warren, "The Organic Chemistry
of Phosphorus", Elsevier Publishing,
Company, Amsterdam (1967)

- 77) Kosolapoff, G.M.: "Organophosphorous Compounds", John Wiley a. Sons, New. York (1950)
- 78) Gerrard, W. and W.J. Green: J. Chem. Soc. 1951, 2550
- 79) Henderson, Wm.Jr. and Sh.A. Buckler: J. Am. Chem. Soc. 82, 5795 (1960)
- 80) Ford-Moore, A.H. and J.H. Williams: J. Chem. Soc. 1942, 1465
- 81) Gautschi, W.: "Die Ermittlung kinetischer Parameter aus nicht isothermen Wärmeflussmessungen", Firmenschrift, Ciba-Geigy, 6.12.72
- 82) Benson, S.W.: "Thermochemical Kinetics", Wiley a. Sons, New York (1968)
- 83) Reichardt, Chr.; Angew. Chem. 1965, 1 30
- 84) Regenass, W.: Chimia (Switzerland) 25, (1971) 154
- 85) Jakobi, O.: "Die Bewertung von Rührern", Firmenschrift, Ciba-Geigy, Nr. 70.6.310, 15. 5. 1970

Lebenslauf

Als Sohn des Hans Martin von Reinach BL und der Regina Martin, geb. Meier, wurde ich, Hans Martin, am 8. Oktober 1942 in Metzerlen/Solothurn geboren.

Nach 6 Jahren Primar- und 2 Jahren Bezirksschule in Metzerlen und Mariastein trat ich in die Kantonsschule in Altdorf/Uri ein, wo ich im Sommer 1963 mit der Maturität Typus A abschloss.

Im Wintersemester 1964 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und legte die folgenden Prüfungen ab:

1966	1. Vordiplom	(Organische Chemie, Anorganische Chemie und Mathematik)
1967	2. Vordiplom	(Experimental-Physik und Zoologie)
1969	Diplom	(Anorganische- und Organische Chemie und Physikalische Chemie)

Die vorliegende Arbeit begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Brenner im Juli 1970.

Im Verlaufe des Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika der folgenden Dozenten:

H. Balli, M. Brenner, P. Buchner,
R. Conzelmann, H. Erlenmeyer, S. Fallab,
C. Grob, E. Heilbronner, P. Huber, P. Leepin,
T. Kaden, H. Kuhn, P. Läger, H. Nüesch,
E. Miescher, A. Portmann, M. Türkauf, G. Schwarz,
P. Schiess, H. Siegel, H. Seiler, Ch. Tamm,
R. Wizinger, R. Zürcher.

